

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJER-
RUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-BERLIN, BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLS-
RUHE, BRÜNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-RIGA, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-
GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-
BRESLAU, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN,
FREUNDLICH-BERLIN, FÜRTH-PRAG, GERLACH-TÜBINGEN, H. GOLDSCHMIDT-OSLO, V. M. GOLD-
SCHMIDT-OSLO, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-FRANKFURT A. M.,
HANTZSCH-LEIPZIG, HENRI-ZÜRICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREI-
BURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HORSTMANN-HEIDELBERG, HUND-ROSTOCK, HÜTTIG-PRAG,
JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-
BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-
DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MIT-
TASCH-OPP AU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, PANETH-BERLIN, POLANYI-BERLIN, RIESEN-
FELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENIN-
GRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRIN-
CETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-
DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN U. ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTFÜHRUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

BAND 4

MIT 154 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 4.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Juni 1929.

	Seite
<i>Klaus Clusius</i> , Die Dampfdruckkonstante des Neons. (Mit 2 Figuren im Text)	1
<i>Werner Kuhn</i> , Quantitative Verhältnisse und Beziehungen bei der natürlichen optischen Aktivität. (Mit 1 Figur im Text)	14
<i>G. Kornfeld</i> und <i>E. Klingler</i> , Die Kinetik der Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ bei geringen Drucken und unter der Wirkung eines starken Magnetfeldes. (Mit 6 Figuren im Text).	37
<i>Ivar Oftedal</i> , Bemerkung über Gitterdimensionen und Phasenbereich der magnetkiesartigen Stoffe Fe_xSb_y	67
<i>Z. W. Wolkowa</i> und <i>W. S. Titow</i> , Der Interferenzeffekt der Flüssigkeitsoberflächenstörung und die Oberflächenspannung. (Mit 6 Figuren im Text)	71
<i>Fritz Weigert</i> , Photodichroismus und Photoanisotropie. III. Quantitative Messung des induzierten Photodichroismus. (Mit 5 Figuren im Text)	83
<i>K. F. Bonhoeffer</i> und <i>P. Harteck</i> , Über Para- und Orthowasserstoff. (Mit 5 Figuren im Text)	113
<i>A. Eucken</i> und <i>K. Hiller</i> , Der Nachweis einer Umwandlung des Orthowasserstoffes in Parawasserstoff durch Messung der spezifischen Wärme. (Mit 4 Figuren im Text)	142
<i>Klaus Clusius</i> und <i>Kurt Hiller</i> , Die spezifischen Wärmen des Parawasserstoffs in festem, flüssigem und gasförmigem Zustande. (Mit 2 Figuren im Text)	158
<i>Hermann Senfleben</i> , Demonstration der Hin- und Rückverwandlung der beiden Wasserstoffmodifikationen	169
Berichtigung	174

Heft 3.

Ausgegeben im Juli 1929.

<i>Joseph Aharoni</i> und <i>Franz Simon</i> , Magnetische Untersuchungen an adsorbierten Gasen. (Mit 4 Figuren im Text)	175
<i>K. R. Andress</i> , Das Röntgendiagramm der mercerisierten Cellulose. (Mit 7 Figuren im Text)	190
<i>Gerhard Jung</i> und <i>Arthur Schleede</i> , Über die Molekularpolarisation von symmetrisch, aber unstarr gebauten Molekülen. (Mit 4 Figuren im Text)	207
<i>O. Hassel</i> und <i>E. Næshagen</i> , Dielektrizitätskonstanten benzolischer Oxim- und Ketonlösungen. Das Dipolmoment des Benzaldoxim- <i>O</i> -Methylesters, des Acetophenons und des Benzophenons. (Mit 2 Figuren im Text)	217
<i>Gerhard Herzberg</i> , Die Dissoziationsarbeit von Sauerstoff	223
<i>Adolf Parts</i> , Über das Dipolmoment des symmetrischen Trinitrobenzols. (Mit 2 Figuren im Text).	227
<i>H. Ley</i> und <i>B. Arends</i> , Absorption der Carboxylgruppe im kurzwelligen Ultraviolett. Vorläufige Mitteilung. (Mit 1 Figur im Text).	234

Heft 4.

Ausgegeben im Juli 1929.

Seite

<i>Fritz Weigert und Evert Elvegård</i> , Photodichroismus und Photoanisotropie. IV. Farbenanpassungen der Photochloride. (Mit 20 Figuren im Text) . . .	239
<i>Fritz Weigert und K. Nakashima</i> , Photodichroismus und Photoanisotropie. V. Farbenanpassungen in Farbstoffsystemen. (Mit 26 Figuren im Text) . . .	258
<i>L. Thomassen</i> , Über Kristallstrukturen einiger binärer Verbindungen der Platinmetalle II	277
<i>A. Kowalsky</i> , Über die Entzündung des Phosphordampfes im Sauerstoff. (Mit 6 Figuren im Text)	288
<i>A. Petrikaln und J. Hochberg</i> , Über die Raman-Spektren einiger organischer und anorganischer Verbindungen	299
<i>Otto Werner</i> , Über den Gültigkeitsbereich der Methode der verdünnten Lösungen für die Bestimmung des Dipolmoments. (Mit 1 Figur im Text)	312

Heft 5.

Ausgegeben im Juli 1929.

<i>Carl Trogus und Kurt Hess</i> , Das Translationsgitter der Methylcellulose. (Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. II.) (Mit 8 Figuren im Text)	321
<i>Gunnar Hägg</i> , Röntgenuntersuchungen über die Nitride des Mangans. (Mit 2 Figuren im Text)	346
<i>O. Werner</i> , Über das Dipolmoment der Cyanwasserstoffsäure und einiger Nitrile. (Mit 6 Figuren im Text)	371
<i>Otto Werner</i> , Über eine Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes. Vorläufige Mitteilung.	393

Heft 6.

Ausgegeben im August 1929.

<i>A. Burgeni und O. Kratky</i> , Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. V. (Mit 16 Figuren im Text)	401
<i>H. Mark und G. v. Susich</i> , Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose. III. (Mit 8 Figuren im Text)	431
<i>W. R. Cousins</i> , Spektroskopische und chemische Beiträge zu den Erscheinungen an der Grenze eines wässrigen Elektrolyten gegen den Gasraum bei hindurchgehender Entladung. (Mit 3 Figuren im Text)	440
<i>A. Westgren, G. Hägg und S. Eriksson</i> , Röntgenanalyse der Systeme Kupfer—Antimon und Silber—Antimon. (Mit 5 Figuren im Text)	453
<i>T. Bjurström und H. Arnfeldt</i> , Röntgenanalyse des Eisen—Bor-Systems. (Mit 2 Figuren im Text)	469

Die Dampfdruckkonstante des Neons.

Von

Klaus Clusius.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 4. 29.)

Die spez. Wärmen des kondensierten Neons werden ermittelt; mit ihrer Hilfe wird aus den Dampfdrücken des festen Neons die Dampfdruckkonstante zu $+0.39_6 \pm 0.040$ bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem theoretisch erhaltenen Ergebnis von $+0.37_0$ gut überein, so dass die Annahme von verschiedenen Quantengewichten für Gas und Kondensat nicht erforderlich ist.

1. Die Dampfdruckgleichung für das einatomige ideale Gas lautet

$$\log p = -\frac{L_0}{4.571 T} + 2.5 \log T - \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{\text{kond}} dT + j_p, \quad (1)$$

wobei p den Dampfdruck der Substanz in Atmosphären, T die zu p gehörige absolute Temperatur, L_0 die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt und j_p eine individuelle Integrationskonstante (die sogenannte Dampfdruckkonstante) bedeuten; durch das Doppelintegral wird der Energieinhalt des Bodenkörpers in Rechnung gestellt. Eine praktische Prüfung der Gleichung ist natürlich nur an Elementen möglich, deren Dampf zudem — was eine weitere erhebliche Einschränkung mit sich bringt — einatomig sein muss. Letztere Forderung wird bei bequem zugänglichen Temperaturen eigentlich nur von den Edelgasen und einigen Metaldämpfen erfüllt; doch ist bei Metallen die Gefahr einer Doppelmolekülbildung besonders bei tieferen Temperaturen oft nicht von der Hand zu weisen.

Wirklich zuverlässiges Versuchsmaterial ist noch sehr spärlich; so liessen sich nur für Quecksilber¹⁾, Wasserstoff²⁾ und Argon³⁾ ent-

¹⁾ Quecksilber wurde bereits von NERNST (Neuer Wärmesatz; 1918) berechnet, dessen Ergebnis später von SIMON, Z. physikal. Chem. **107**, 179. 1923, auf Grund ergänzender Messungen der spez. Wärme korrigiert wurde. Dabei zeigte sich dann eine kleine Abweichung vom theoretischen Wert, die einer Deutung zunächst nicht zugänglich war; doch hat sich herausgestellt, dass die Genauigkeit der benutzten Verdampfungswärme überschätzt worden ist, so dass auch für Quecksilber die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als gesichert gelten kann. (Vgl. z. B. F. LANGE und F. SIMON, Z. physikal. Chem. **134**, 379. 1928). ²⁾ F. SIMON, Z. Physik **15**, 307. 1923. ³⁾ F. BORN, Ann. Phys. **69**, 473. 1922.

sprechende Berechnungen mit wirklich zufriedenstellender Genauigkeit durchführen. Das ist um so bedauerlicher, als sich j_p ganz unabhängig von thermodynamischen Betrachtungen aus statistischen Überlegungen bestimmen lässt und ein Vergleich des nach beiden Methoden erhaltenen Resultats von erheblichem Interesse ist.

In der vorliegenden Arbeit soll der Versuch gemacht werden, das experimentelle Material zu erweitern. Da bis jetzt aus der nullten Gruppe des periodischen Systems nur Argon untersucht wurde, lag es nahe, noch ein Edelgas in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Hierfür kam aus praktischen Gründen zunächst nur das Neon¹⁾ in Frage.

Da neue und offenbar sehr sorgfältige Dampfdruckmessungen von Neon²⁾ existieren, konnte der experimentelle Teil der Arbeit sich im wesentlichen auf die Ermittlung der spezifischen Wärmekurve C_p - T beschränken, soweit sie für den vorliegenden Zweck gebraucht wurde. Doch war es von Interesse, darüber hinaus den Verlauf der spezifischen Wärme der Flüssigkeit im Sättigungszustand C_s und bei konstantem Volumen C_v , sowie einige Punkte im hyperkritischen Gebiet in grossen Zügen festzulegen, obwohl diese Messungen mit der hier gestellten Aufgabe nicht in direktem Zusammenhang stehen.

2. Zur Bestimmung der spezifischen Wärme kam die kürzlich vom Verfasser³⁾ beschriebene Apparatur mit geringen Veränderungen zur Verwendung. Das Neon⁴⁾ (Fig. 1) befand sich in einer kleinen 400 cm³ fassenden Stahlbombe B unter einem Druck von etwa 35 Atm. Es konnte durch das Ventil V_2 in die zum Kalorimeter führende Kapillare eingelassen werden, wobei es vorher noch ein waschflaschenartiges Stahlrohr R passierte, das mit Holzkohle gefüllt war und in flüssige Luft tauchte. So wurde einmal einer Verstopfung der Ka-

1) Bei Krypton und Xenon bereitet die Beschaffung einer für die Untersuchungen genügenden Substanzmenge Schwierigkeiten. Von Helium liegen zwar sowohl Messungen der spezifischen Wärme als auch Dampfdruckmessungen vor; eine Berechnung scheint jedoch zur Zeit noch wenig aussichtsvoll, solange eine einwandfreie Extrapolation der spezifischen Wärme bis zum absoluten Nullpunkt und eine ausreichende Berücksichtigung der sehr grossen Abweichungen vom idealen Gaszustand nicht mit Sicherheit durchführbar sind. 2) C. A. CROMMELIN und R. O. GIBSON, Leid. Comm. 185b. 3) Z. physikal. Chem. (B) 3, 41. 1929. 4) Die Firma Lindes Eismaschinen A.-G. ermöglichte die Durchführung der Arbeit durch schenkungsweise Überlassung von 30 Litern reinsten Neons (nach der mitgelieferten Analyse über 99.5% Ne; unter 0.5% He), wofür ich auch hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

pillaren durch ausfrierende Luftspuren wirksam begegnet; andererseits konnte das im Kalorimeter befindliche Kondensat im Interesse einer möglichst vollständigen Füllung zum Schluss noch unter einen Druck von 50 Atm. und mehr genommen werden, indem man dem Kohlerohr Gelegenheit zu einer geringen Erwärmung und damit zur Abgabe des absorbierten Neons gab. Die Mengenbestimmung wurde durch volumenometrische Messung mit dem Kolben *K* und dem Manometer *M'* in der üblichen Weise durchgeführt. Vorher musste natürlich das Stahlgefäß mit der Holzkohle durch ein einfaches Verbindungsrohr ersetzt werden, um Adsorptionseinflüsse auszuschalten.

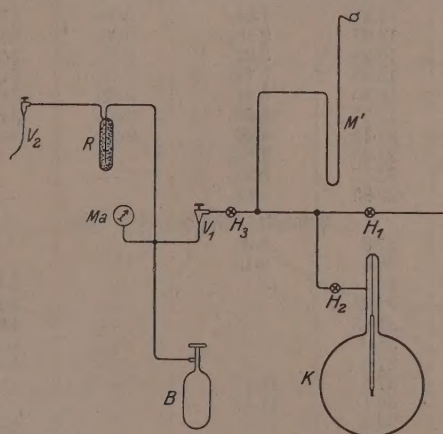


Fig. 1. Apparatur zum Einfüllen und zur Mengenmessung des Neons.

Zu den Ergebnissen, die in der Tabelle 1 und Fig. 2 mitgeteilt sind, sind noch folgende Bemerkungen zu machen: Bei der Auswertung des Doppelintegrals kommt es sehr auf eine sichere Extrapolation der C_p - T -Kurve bis zum absoluten Nullpunkt an. Am einfachsten und willkürfreiesten schien folgendes Vorgehen: Die erhaltenen C_p -Werte wurden zunächst auf C_v reduziert; dabei kam die NERNST-LINDEMANNsche Näherungsgleichung

$$C_p - C_v = 0.0214 C_p^2 \frac{T}{T_3}$$

zur Verwendung; wenn diese Beziehung für den vorliegenden Fall auch keineswegs exakt gilt, so scheint ihre Anwendung doch bei den tieferen Temperaturen zum Zwecke einer Umrechnung unbedenklich,

Tabelle 1.

Reihe	I: 0.2150 Mole	}	Kupferkalorimeter
„	II: 0.4307 „		
„	III: 0.1998 „	}	Stahlkalorimeter
„	IV: 0.1882 „		
„	V: 0.1817 „		
„	VI: 0.1477 „		
„	VII: 0.1136 „		

	R	T_{abs}	C_p bzw. $C_{s\text{beob}}$	$C_p - C_v$	C_v	Θ_D
fest	I	11.24	1.84 ₂	0.03 ₃	1.80 ₉	63.0
	I	13.07	2.38 ₂	0.06 ₅	2.31 ₇	63.2
	II	15.28	3.02 ₂	0.12 ₁	2.90 ₁	62.8
	I	15.64	3.15 ₄	0.13 ₅	3.01 ₉	62.3
	I	18.40	3.91 ₀	0.24 ₅	3.66 ₅	60.5
	II	19.77	4.28 ₀	0.31 ₆	3.96 ₄	59.1
	II	21.15	4.66 ₀	0.39 ₉	4.26 ₁	57.0
	I	21.25	4.83 ₅	—	—	—
	II	22.57	5.23 ₅	—	—	—
	II	23.65	5.82 ₅	—	—	—
	Schmelzpunkt bei 24.59° abs					
flüssig	III	27.8	8.06	—	—	—
	III	28.5	8.13	—	—	—
	I	30.1	—	—	5.46	—
	I	32.25	—	—	5.15	—
	III	34.85	—	—	4.86	—
	III	35.0	—	—	4.71	—
	IV	37.5	—	—	4.48	—
	VI	37.9	11.17	—	—	—
	VI	39.1	11.47	—	—	—
	IV	39.3	—	—	4.36	—
	V	39.95	—	—	4.26	—
	VII	40.25	12.93	—	—	—
	V	41.5	—	—	3.99	—
	VII	41.85	13.78	—	—	—
	VI	43.8	—	—	4.18	—
hyper-kritisch	VII	49.9	—	—	4.20	—
	VII	52.5	—	—	4.04	—

zumal hier die Korrektur nur 2 bis 4% des Absolutwertes repräsentiert. Die so erhaltenen C_v -Werte wurden zur Bestimmung der charakteristischen Temperatur Θ der DEBYESchen Formel für die Atomwärme herangezogen; diese Werte sind in der Tabelle ebenfalls eingetragen. Wie man bemerkt, wird unterhalb von 16° abs. mit dem Wert 63 befriedigende Konstanz für Θ erreicht. Die Extrapolation bis $T=0$ konnte also mit ausreichender Genauigkeit erfolgen, wenn bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Differenz $C_p - C_v$ die DEBYE'sche C_v -Kurve für $\Theta=63$ benutzt wurde. Der hier erhaltene Wert

für die charakteristische Temperatur steht übrigens in befriedigender Übereinstimmung mit dem von BENNEWITZ und SIMON¹⁾ abgeschätzten Θ -Wert ($\Theta = 60$), den sie auf Grund der Annahme ermittelten, dass die Abweichungen von der TROUTONschen Regel durch das Vorhandensein einer Nullpunktsenergie zu erklären sind²⁾.

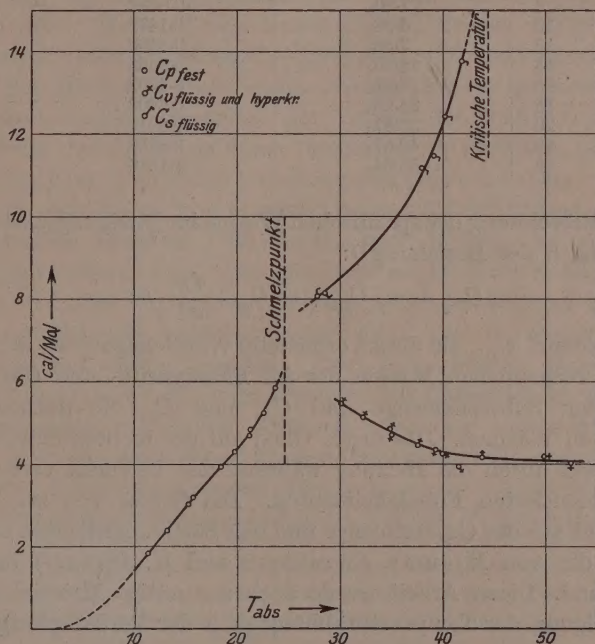


Fig. 2.

Spezifische Wärmen von Neon in festem, flüssigen und hyperkritischen Zustand.

Die Auswertung des Doppelintegrals wurde in der Nähe von $T=0$ rechnerisch, sodann bis zum Schmelzpunkt graphisch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 verzeichnet, soweit sie zur Berechnung der Dampfdruckkonstanten in Frage kommen.

¹⁾ BENNEWITZ und SIMON, Z. Physik **16**, 183. 1923. ²⁾ Freilich kann dieser Umstand schwerlich als Beweis für die Existenz einer Nullpunktsenergie gelten, da die Abweichungen von der TROUTONschen Regel noch auf andere Weise, z. B. durch Quanteneffekte, die von vornherein mit der Nullpunktsenergie nicht identisch zu sein brauchen, gedeutet worden sind. Vgl. z. B. A. BYK, Ann. Phys. **69**, 161. 1922.

Tabelle 2.

T_{abs} in Grad	$\int_0^T C_{\text{kond}} dT$	$\psi_{\text{kond}} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{\text{kond}} dT$
6	0.59 ₀	0.0339
8	1.80 ₀	0.0782
10	4.08 ₀	0.1472
12	7.58 ₀	0.2408
14	12.30 ₈	0.3565
16	18.21 ₈	0.4909
18	25.25 ₃	0.6402
20	33.37 ₀	0.8017
22	42.67 ₀	0.9733
24	53.64 ₀	1.1546

Die Berechnung der spezifischen Wärme im Sättigungszustand C_{fls} erfolgte nach der Beziehung¹⁾:

$$C_{fl/g} = m_{fl} C_{fls} + m_g C_{gs} + \frac{dm}{dT} \cdot L;$$

hier bezeichnet $C_{fl/g}$ die direkt ermittelte Wärmekapazität, m_{fl} und m_g sind die vorhandenen Massen der im Flüssigkeits- und Gaszustand befindlichen Substanzmenge und C_{fls} und C_{gs} die dazugehörigen spezifischen Wärmen. Das dritte Glied auf der rechten Seite berücksichtigt den durch die Heizung während des Versuchs verdampften oder kondensierten Flüssigkeitsanteil. Die Grösse von m_{fl} und m_g kann leicht aus der Gesamtmenge und den Sättigungsdichten ermittelt werden, die von MATHIAS, CROMMELIN und K. ONNES²⁾ bestimmt worden sind. Dieser Arbeit wurde auch das nötige Material zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme entnommen.

Wie Tabelle 1 zeigt, nehmen die direkt gemessenen C_v -Werte für die Flüssigkeit mit steigender Temperatur stark ab. Dieses Ergebnis bestätigt einen entsprechenden von EUCKEN und HAUCK³⁾ am Argon gemachten Befund. Auch im hyperkritischen Gebiet hält dieser Abfall noch an⁴⁾. Der Verlauf der C_v -Kurve nach tieferen Temperaturen zu

¹⁾ Vgl. z. B. Handbuch der Experimentalphysik von W. WIEN, Bd. VIII, 1 (Energie- und Wärmeinhalt), S. 292. ²⁾ MATHIAS, CROMMELIN und K. ONNES, Comm. Leid. 162b. ³⁾ EUCKEN und HAUCK, Z. physikal. Chem. 134, 161. 1928. Vgl. auch EUCKEN und SEEKAMP, Z. physikal. Chem. 134, 178. 1928. Dem von diesen Autoren berechneten theoretischen Verlauf passt sich die C_v -Kurve des Neons noch etwas besser an als die des Argons. ⁴⁾ Um zu untersuchen, ob bei den im Gefäss vorhandenen grossen Drucken eine merkliche Dehnung des Gefässes und da-

ist leider erheblich weniger sichergestellt; hinderlich ist hier vor allem der bereits 3° unter dem normalen Siedepunkt liegende Schmelzpunkt. Doch wären gerade hier C_v -Messungen im Hinblick auf die Ergebnisse am Wasserstoff interessant¹⁾. Bei diesem Gas steigt nämlich die spezifische Wärme C_v der Flüssigkeit zwischen 18° und 35° von 2.7 auf 3.3 cal an, was dem Auftreten eines Quanteneffekts zugeschrieben werden muss. Neon ist nun ausser H_2 und He das einzige Gas, das bei Temperaturen im flüssigen Aggregatzustand existenzfähig ist, bei denen der Nachweis einer quantenhaften Energieverteilung in der Flüssigkeit möglich erscheint. Im Verlauf der C_v -Kurve wäre also beim Neon das Auftreten eines Maximums zu erwarten, für das sich jedoch bis jetzt noch keine Anhaltspunkte ergeben haben.

3. In der Arbeit von CROMMELIN und GIBSON²⁾ sind die Neondampfdrucke zwischen 0.55 mm Hg und 26 Atm. mitgeteilt; der Tripelpunkt wird zu 24.57° abs., der Tripelpunktspannung zu 323.5 mm Hg angegeben. Die von mir auf kalorimetrischem Wege zu 24.59° abs. gefundene Schmelzpunkttemperatur steht also in bester Übereinstimmung mit diesen Angaben. Zur Berechnung der Dampfdruckkonstanten sollen im folgenden nur Dampfdrucke von festem Neon herangezogen werden. Einmal erstrecken sich nämlich diese Werte über ein ausreichend grosses Druckintervall; andererseits ist auch eine Temperaturmessung gerade in diesem Gebiet mit grösster Präzision durchführbar, und es scheint fraglich, ob durch Hinzunahme

mit des Messdrahtes während der Heizung erfolgte, wodurch zu kleine spez. Wärmen vorgetäuscht werden können, wurde das Stahlgefäss in einem Bad von flüssigem Sauerstoff mit Wasserstoff von bekanntem Druck gefüllt. Es ergab sich folgendes:

T gefunden	$\frac{W}{W_0}$ des Pb-Drahtes	Druck im Kalorimeter
90.58	0.29857	1 Atm.
90.69	0.29900	34 "
90.83	0.29951	60 "

Der Effekt ist also geringfügig und kann eine wesentliche Fehlerquelle nicht abgeben, zumal die Dehnung bei tieferer Temperatur noch kleiner ist. Ausserdem nimmt die Kompressibilität der Flüssigkeit mit Annäherung an den kritischen Punkt stark zu, so dass die Werte bei tieferer Temperatur am stärksten beeinflusst werden; immerhin ist die Genauigkeit der C_v - und C_p -Messungen geringer als die des festen Neons zu veranschlagen.

¹⁾ A. EUCKEN, Berl. Ber. 1914, 682. Vrhdlg. Physikal. Ges. 18, 4. 1916.

²⁾ Loc. cit.

höherer Temperaturen ein für das Ergebnis wesentlicher Gewinn an Genauigkeit erzielt werden kann. Dies ist um so unwahrscheinlicher, als die Reduktion auf den idealen Gaszustand wegen des Mangels an zuverlässigen Daten sich nur mit mässiger Sicherheit durchführen lässt. Eine Beschränkung auf kleine Druckwerte ist damit von vornherein wünschenswert, weil bei ihnen die Abweichungen sehr viel weniger ins Gewicht fallen.

Es liegt keine Veranlassung vor, einzelnen Messpunkten der holländischen Autoren ein verschiedenes Gewicht zuzulegen¹⁾; die Ergebnisse liegen zufriedenstellend auf einer $\log p - \frac{1}{T}$ -Geraden, mit Ausnahme der drei tiefsten Versuchstemperaturen, die daher beiseite gelassen wurden.

Zur Korrektur auf den idealen Gaszustand wurde eine Gleichung der Form

$$pv = RT + Bp$$

zugrunde gelegt, wobei B durch die Beziehung

$$B = b - A RT$$

ausgedrückt werden soll. Für A selbst wurde eine Temperaturfunktion der Form

$$A = \frac{A'}{T^{n+1}}$$

gewählt; die DANIEL BERTHELOTSche Zustandsgleichung resultiert dann, wenn $n=2$ gesetzt wird. Bei den Gasen, die in der Gegend von 80° abs. sieden (Sauerstoff, Stickstoff, Argon), werden so die gemessenen B - und $\frac{dB}{dT}$ -Werte in der Tat befriedigend dargestellt²⁾; dagegen kann die Temperaturabhängigkeit der B -Werte von Wasserstoff nur mit $n = \frac{4}{3}$ zufriedenstellend wiedergegeben werden³⁾.

Für Neon liegen Isothermenmessungen leider nur bis -210° C vor²⁾, so dass man zur Ermittlung der B -Werte bei tiefen Tempera-

¹⁾ Mit den Resultaten des Leidener Kälteinstituts sind die Ergebnisse von TRAVERS und JAQUEROD (Phil. Trans. A **200**, 175. 1903), die gelegentlich Neondampfdrucke gemessen haben, nicht in Einklang zu bringen. Diese Autoren fanden bei 20.4° abs. 12.8 mm Hg, bei 15.6° abs. 2.4 mm Hg. Da den englischen Forschern nur 20 cm³ Neon zur Verfügung standen, die keiner weiteren Reinigung unterworfen wurden, dürfte ihr Gas noch verunreinigt gewesen sein. ²⁾ P. G. CATH und H. K. ONNES, Comm. Leiden 156a. ³⁾ Vgl. BARTELS und EUCKEN, Z. physikal. Chem. **98**, 78. 1921.

turen auf eine Extrapolation angewiesen ist. Es ist hierbei wahrscheinlich, dass man mit $n = \frac{5}{3}$ einen für die vorliegenden Zwecke brauchbaren Anschluss nach tiefen Temperaturen zu erhalten wird¹⁾. Unter diesen Annahmen ergibt sich aus dem BOYLE-Punkt und dem B -Wert für -210°C A' zu 378.

Zum Zwecke einer Korrekturenrechnung kann der Dampfdruck des festen Neons mit genügender Genauigkeit am bequemsten durch eine Potenzgleichung²⁾ von der Form

$$p_f = C \cdot T^x$$

dargestellt werden, wenn man $C = 7.41 \cdot 10^{-11}$ und $x = 12.81$ setzt.

Durch genauere Berücksichtigung der in der CLAUSIUS-CLAPEYRON-schen Gleichung auftretenden Differenz von Dampf- und Flüssigkeitsvolumen erhält man als am meisten ins Gewicht fallende Korrektur

$$\alpha = -\frac{L}{4.571} \int_0^T \frac{A \cdot p_f}{T^2} dT = \frac{L \cdot A' \cdot C \cdot T^{x-n-2}}{4.571 (x-n-2)} = 3.35 \cdot 10^{-15} \cdot T^{9.14}.$$

Bei Berücksichtigung des Unterschiedes von C_p gegenüber der spezifischen Wärme im gesättigten Zustand für das Gas ergibt sich als zweite Korrektur:

$$\begin{aligned} \beta &= -\frac{L}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \frac{dA}{p_f} dT = -\frac{L \cdot C \cdot A' (n+1) T^{x-n-2}}{4.571 (x-n-1)(x-n-2)} \\ &= -8.79 \cdot 10^{-16} \cdot T^{9.14}. \end{aligned}$$

Für die Druckabhängigkeit der Molwärme des Dampfes trägt schliesslich als letzte Korrektur die Grösse γ Sorge; es ist

$$\begin{aligned} \gamma &= -\frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T T \frac{d^2 B}{dT^2} p_f dT \\ &= \frac{C \cdot A' \cdot n (n+1)}{2.3026 (x-n)(x-n-1)} T^{x-n-1} = 4.77 \cdot 10^{-18} T^{10.14}. \end{aligned}$$

¹⁾ Beim Wasserstoff z. B., für den EUCKEN, KARWAT und FRIED (Z. Physik **29**, 1, 1924) aus den Isothermenmessungen von K. ONNES und DE HAAS (Comm. Leiden 127c) zwischen 16.0° und 20.6° abs. mit $n = \frac{4}{3}$ für A' den Wert 116 ableiteten, lässt sich aus der BOYLE-Temperatur und dem B -Wert für 55° abs. in genügender Übereinstimmung ebenfalls mit $n = \frac{4}{3}$ A' zu 120 ermitteln.

²⁾ Über deren Ableitung siehe z. B. MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik **III**, 1, S. 457, 502.

Die Sublimationswärme L wurde für die Zwecke der Korrekektionsrechnung zu 500 cal unter Benutzung der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung in der Form

$$(\log p_1 - \log p_2) = \frac{L \cdot (T_1 - T_2)}{T_1 T_2 \cdot R} \cdot 0.4343$$

in der Nähe von 20° abs. ermittelt.

4. Der Berechnung von L_0 und j_p steht nun nichts mehr im Wege. Einzelne Autoren¹⁾ gingen dazu in der Weise vor, dass zunächst L_0 aus der Dampfdruckkurve unter Berücksichtigung der endlichen Dampfdichte und des Energieinhalts des Kondensats ermittelt und dann j_p aus einem Dampfdruck (meist dem Tripelpunktsdruck) berechnet wurde. Eine andere Möglichkeit besteht darin, L_0 und j_p durch Probieren so lange zu variieren, bis an alle Messpunkte eine möglichst gute Anpassung erreicht ist²⁾. Hier soll dieser letztere Weg eingeschlagen, aber das Aufsuchen des richtigen L_0 - und j_p -Wertes direkt rechnerisch vorgenommen werden³⁾. Gleichung (1) lässt sich nämlich auf die Form bringen:

$$X_i = -\frac{L_0}{4.571 T_i} + j_p, \quad (2)$$

wobei also jeder absoluten Temperatur T_i ein bestimmter Wert

$$X_i = \log p - \frac{5}{2} \log T + \frac{\Psi_{\text{kond}}}{4.571} - \alpha - \beta - \gamma$$

zugeordnet ist (Ψ_{kond} stellt hierbei eine Abkürzung des in Gleichung 1 auftretenden Doppelintegrals dar). Es lässt sich nun zeigen, dass L_0 und j_p mit einem Minimum für die Summe der Fehlerquadrate dann m Einzelwerten gerecht werden, wenn

$$L_0 = 4.571 \frac{m \sum_1^m \frac{X_i}{T_i} - \sum_1^m \frac{1}{T_i} \cdot \sum_1^m X_i}{m \sum_1^m \left(\frac{1}{T_i}\right)^2 - \left(\sum_1^m \frac{1}{T_i}\right)^2}$$

und

$$j_p = \frac{\sum_1^m \left(\frac{1}{T_i}\right)^2 \cdot \sum_1^m X_i - \sum_1^m \frac{1}{T_i} \cdot \sum_1^m \frac{X_i}{T_i}}{m \sum_1^m \left(\frac{1}{T_i}\right)^2 - \left(\sum_1^m \frac{1}{T_i}\right)^2}$$

gesetzt wird.

¹⁾ Z. B.: F. BORN, loc. cit. ²⁾ Vgl. z. B. EUCKEN, KARWAT und FRIED, Z. Physik 29, 1. 1924. ³⁾ Auf diese schöne Möglichkeit machte mich Herr Dipl.-Ing. HILLER aufmerksam, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

Unter Benutzung dieser Gleichungen¹⁾ erhält man

$$L_0 = 447.5_5 \text{ cal} \quad \text{und} \quad j_{p \text{ mm Hg}} = 3.277$$

oder falls der Druck in Atmosphären gerechnet wird

$$j_{p \text{ Atm}} = 3.277 - \log 760 = 0.396.$$

Um eine Abschätzung der Fehlergrösse vornehmen zu können, wurde die Differenz $\log p_{\text{ber}} - \log p_{\text{beob}}$ gebildet. Wie man sieht, ist diese gleich $X_{i \text{ ber}} - X_{i \text{ beob}}$, so dass man aus Gleichung (2) erhält:

$$\Delta \log p = \log p_{\text{ber}} - \log p_{\text{beob}} = -\frac{L_0}{4.571 T} + j_p - X_{i \text{ beob}},$$

wobei man für L_0 und j_p die eben ermittelten Werte einzusetzen hat.

Tabelle 3. $L_0 = 447.5_5 \text{ cal}$; $j_{p \text{ mm Hg}} = 3.277$.

T_{abs}	$\log p_{\text{beob}}$	$\log p_{\text{ber}}$	$\Delta \log p$ ber. — beob.	$\frac{q'_{\text{kond}}}{4.571}$	$\alpha + \beta + \gamma$
17.30	0.568	0.552	— 0.016	0.1283	0.0005
17.66	0.708	0.699	— 0.009	0.1342	0.0006
18.17	0.892	0.892	— 0.002	0.1429	0.0008
18.46	0.991	0.991	\pm 0.000	0.1480	0.0010
19.02	1.173	1.176	+ 0.003	0.1578	0.0013
19.45	1.301	1.301	\pm 0.000	0.1654	0.0016
19.79	1.403	1.405	+ 0.002	0.1714	0.0018
19.87	1.433	1.442	+ 0.009	0.1730	0.0019
19.93	1.450	1.460	+ 0.010	0.1741	0.0019
20.47	1.602	1.614	+ 0.012	0.1840	0.0025
21.85	1.959	1.979	+ 0.020	0.2100	0.0045
22.25	2.045	2.058	+ 0.013	0.2178	0.0053
22.87	2.170	2.170	\pm 0.000	0.2300	0.0068
23.47	2.290	2.282	— 0.008	0.2418	0.0087
24.00	2.398	2.390	— 0.008	0.2525	0.0107
24.25	2.446	2.436	— 0.010	0.2577	0.0117
24.51	2.498	2.491	— 0.007	0.2630	0.0129
24.53	2.501	2.493	— 0.008	0.2634	0.0130

Die so erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 3 eingetragen, die auch einige der anderen verwendeten Daten enthält, soweit sie von Interesse sind. Die Summe der Abweichungen ergibt Null, wie es verlangt werden muss; es ist jedoch ein deutlicher Gang der $\Delta \log p$ zu beobachten. Indessen sind die Abweichungen dem Absolutwert nach kaum grösser als es bei der Berechnung anderer chemischer Konstanten zu sein pflegt.

¹⁾ Es ist zu beachten, dass L_0 und j_p als Quotienten der Differenzen zweier grosser Zahlen resultieren; bei der Durchführung der Rechnung müssen daher genügend viele Stellen berücksichtigt werden und Vernachlässigungen sind erst am Schluss gestattet.

Die Hauptunsicherheit rührt wohl von der Grösse der Molwärme her, die immerhin über einen beträchtlichen Bereich extrapoliert werden musste; zudem war das verwendete Neon, wie weiter vorn erwähnt, nicht ganz rein, sondern enthielt noch etwas Helium. Immerhin dürfte der der Molwärme anhaftende Fehler etwa 1.5% des Absolutwertes nicht übersteigen; die von ihr herrührende Unsicherheit würde etwa ± 0.020 für j_p ausmachen. Ferner hat man noch zu bedenken, dass die Dampfdruckmessung von 21.85° aufwärts in einem Wasserstoffgas- und nicht Wasserstoffflüssigkeitskryostaten erfolgte und dass bei dem ausserordentlich steilen Anstieg der Neondampfdruckkurve ein ganz geringer systematischer Fehler in der Temperaturmessung¹⁾ den Dampfdruck schon erheblich fälscht. Beachtet man ferner, dass der endlichen Dampfdichte wegen der Unsicherheit der Unterlagen nur angenähert Rechnung getragen werden konnte, so verdoppelt sich der Fehler etwa; man erhält also dann für Neon

$$j_{p \text{ exp}} = +0.39_6 \pm 0.04_0,$$

während sich unter Benutzung der SACKUR-TETRODESchen Beziehung

$$j_{p \text{ theor}} = -1.587 + 1.5 \log M = +0.370$$

ergibt. Der theoretische Wert für j_p stimmt damit beim Neon innerhalb der Fehlergrenzen mit dem gefundenen überein.

5. Die Annahme von verschiedenen Quantengewichten ist also bei diesem Gas ebenso wie bei Argon und Wasserstoff unnötig. Zum mindesten sind die statistischen Gewichte im Gaszustand und Kondensat gleich gross, so dass sie sich in Gleichung (1) herausheben. Da dem festen Zustand höchstwahrscheinlich das Quantengewicht 1 zukommt, so folgt hier auch für das Gas dieser Wert.

Es bleibt jedoch zu beachten, dass Neon ein Mischelement der Isotopen Ne_{20} , Ne_{21} und Ne_{22} ²⁾ bildet. Von diesen ist die Komponente Ne_{21} nur so schwach vertreten, dass sie ausser Betracht bleiben kann. Wie aus dem mittleren Atomgewicht von 20.18 folgt, besteht gewöhnliches Neon demnach aus etwa 91% Ne_{20} und 9% Ne_{22} . Es ist nun denkbar, dass beim Ne_{22} ein vom Kern herrührendes Quantengewicht — etwa der Wert 3 — auftritt, das eine Abweichung vom theoretischen Wert der Dampfdruckkonstanten hervorrufen könnte, die zwar reell ist, aber noch innerhalb der oben angegebenen Fehler-

¹⁾ Eine Temperaturdifferenz von nur 0.01° bewirkt am Tripelpunkt eine Druckänderung von 1.5 mm Hg. ²⁾ Siehe z. B. HOGNESS und KVALNES, Nature 122, 441. 1928.

grenzen zu liegen kommt¹⁾. Diese Möglichkeit wäre aber einer experimentellen Prüfung zugänglich, da dann für die Neonisotopen ein merklich verschiedener Dampfdruck resultieren würde. Reines Neon müsste in diesem Falle sich wie eine binäre Gasmischung verhalten, deren Dampfdruck ausser von der Temperatur noch von der Menge des Kondensats abhängt. Gegen diese Überlegung spricht jedoch eine Bemerkung von CROMMELIN und GIBSON, wonach die Dampfdrucke innerhalb der Fehlergrenzen von der relativen Menge der beiden Phasen unabhängig waren. Daraus geht wohl wahrscheinlich hervor, dass auch für die reinen Isotopen eine Abweichung vom theoretischen Wert nicht besteht.

Zusammenfassung.

1. Die spezifischen Wärmen von kondensiertem festen und flüssigen Neon werden von 11° abs. an aufwärts gemessen. Unter Berücksichtigung der Differenz $C_p - C_v$ lässt sich die spezifische Wärme von festem Neon unterhalb von 16° abs. durch eine DEBYE-Funktion mit $\Theta = 63$ wiedergeben.

2. Die Verdampfungswärme des Neons beim absoluten Nullpunkt L_0 wird zu 447.6 cal gefunden. Die Dampfdruckkonstante berechnet sich in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von $+0.370$ zu $0.39_6 \pm 0.04$.

Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN bin ich für sein förderndes Interesse und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung zu vielem Dank verpflichtet.

¹⁾ Hierauf machte Herr Prof. HEISENBERG anlässlich der Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Januar dieses Jahres in einer Diskussionsbemerkung aufmerksam.

Quantitative Verhältnisse und Beziehungen bei der natürlichen optischen Aktivität.

Von

Werner Kuhn.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 5. 29.)

Es werden Feststellungen gemacht, betreffend den Absolutwert des Drehungsvermögens und betreffend den Anteil der verschiedenen Spektralgebiete am Zustandekommen der optischen Aktivität. In vielen Fällen spielen sehr schwache Absorptionsbanden eine hervorragende Rolle. In einer anschliessenden theoretischen Betrachtung wird versucht, dies dem Verständnis näher zu bringen auf Grund von quantitativen Beziehungen zwischen den Parametern der optischen Aktivität und durch explizite Angabe und Diskussion der Abhängigkeit dieser Parameter von der Wechselwirkung der Molekülbestandteile. Es wird dabei auch eine quantitative Beziehung zwischen dem Zirkulardichroismus und dem Drehungsvermögen inner- und ausserhalb der Absorptionsbanden begründet.

Die nachfolgenden Betrachtungen über quantitative Beziehungen bei den optisch aktiven Erscheinungen in Flüssigkeiten und Gasen sind entstanden auf Grund von einigen grössenordnungsmässigen Feststellungen, die im folgenden zunächst ebenfalls dargestellt werden sollen. Sie schliessen sich teilweise an wohl bekannte Tatsachen an, verwerten aber andererseits auch bereits einige allgemeine Ergebnisse, die bei Untersuchungen über den Drehungsverlauf im Ultravioletten bei einfachen Verbindungen in Gemeinschaft mit Prof. K. FREUDENBERG und Dr. E. BRAUN erhalten worden sind. Einiges Methodische über diese Untersuchungen ist bereits in einer vorhergehenden Mitteilung beschrieben worden¹⁾.

Die Grösse der zirkularen Doppelbrechung.

Die optische Aktivität ist bekanntlich eine Brechungserscheinung, indem die Drehung pro Längeneinheit gegeben ist durch:

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda_{\text{vac}}} (n_l - n_r), \quad (1)$$

wo n_l und n_r den Brechungsindex je für links und für rechts zirkuläres Licht bedeutet. Der Grad von Doppelbrechung, der bei stark drehen-

¹⁾ Im Erscheinen (Berl. Ber. 1929.).

den Substanzen vorliegt, geht etwa aus dem folgenden Beispiel hervor: Für eine Substanz vom spezifischen Gewicht 1 und einer spezifischen Drehung (Drehung pro 1 dm) von 100° für $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ hat man:

$$n_l - n_r = \frac{2\pi}{360} 10 \cdot \frac{5 \cdot 10^{-5}}{\pi} = 2.8 \cdot 10^{-6}.$$

Der Brechungsindex für links zirkulares Licht wäre also beispielsweise 1.410547 und für rechts zirkulares Licht gleich 1.410544. Wir kommen so zu der

Feststellung 1: Auch bei sehr stark drehenden Stoffen unterscheidet sich der Brechungsindex für links zirkulares Licht von dem für rechts zirkulares Licht grössenordnungsweise nur um Millionstel.

Der Beitrag verschiedener Absorptionsgebiete zur gewöhnlichen Brechung und zur optischen Aktivität.

Nun weiss man andererseits, dass der gewöhnliche Brechungsindex n eines Stoffes mit der Existenz, Stärke und Lage der Absorptionsbanden des Stoffes zusammenhängt. Für Gase gilt die Beziehung:

$$n^2 - 1 = \frac{Ne^2}{\pi m} \sum \frac{f_i}{v_i^2 - v^2}, \quad (2)$$

wo N die Anzahl von Molekülen pro Volumeinheit, e und m die Ladung und Masse eines Elektrons, v_i die Frequenz der Absorptionsstellen bedeutet und die f_i Konstanten, die für die Stärke der Absorptionsbanden charakteristisch sind. Diese Konstanten stehen nämlich zur Stärke der Absorption der entsprechenden Banden in quantitativer Beziehung vermöge

$$\int \epsilon_v dv = N f_i \frac{\pi e^2}{mc}. \quad (3)$$

Sie müssen für die stärksten Banden Werte von der Grössenordnung 1 besitzen.

Der Wert 1 wird indessen nur für die allerstärksten Banden erreicht. Für die fast metallische Absorptionsbande des *p*-Nitrosodimethylanilins ist z. B. $f \simeq 0.2$. Bei den meisten im näheren Ultraviolett gelegenen Stoffen sind die f -Werte viel kleiner, etwa 10^{-3} bis 10^{-5} . Bei diesen Stoffen wird die starke Absorption mit $f \simeq 1$ erst unterhalb 2000 \AA einsetzen. Von den schwachen, im nahen Ultraviolett gelegenen Banden kann man also gemäss (2) sagen, dass sie nur $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{100000}$ zur beobachteten Abweichung des Brechungs-

index von der Einheit (im sichtbaren Gebiet) beitragen. Praktisch ist die Grösse des Brechungsindex im Sichtbaren durch die starke Dispersion im SCHUMANN-Gebiet gelegenen Banden bestimmt.

Wenn in solcher Weise der Beitrag der Banden zu der gewöhnlichen Brechung bestimmt ist, wird man auch speziell nach dem Beitrag der Banden zu n_r , zu n_i und darum auch zu $(n_r - n_i)$, also zum Drehungsvermögen fragen können. Da, wie schon COTTON festgestellt hat, das Drehungsvermögen im Bereich der Absorptionsbanden eine charakteristische Anomalie (analog der Anomalie der gewöhnlichen Brechung) aufweist, so lässt sich durch Messung der Drehung im Gebiet der betreffenden Absorptionsbanden der Beitrag der Banden zu $n_r - n_i$ leicht getrennt feststellen. Wie bereits angedeutet, sind solche Messungen neuerdings an einfachen Stoffen durchgeführt worden. Man kann also für diese Stoffe den Beitrag einer Bande sowohl zu $(n_i - n_r)$, wie auch den Beitrag zum gewöhnlichen Brechungsindex angeben. Es führen die Ergebnisse zu dem

Feststellung 2: Bei den meisten im näheren Ultraviolett gelegenen Banden aktiver Stoffe beträgt der Beitrag zu $(n_i - n_r)$ nach Prozenten oder wenigstens nach Promille des Beitrags zum gewöhnlichen Brechungsindex

Folgerungen.

Aus den Feststellungen 1 und 2 ergibt sich sofort:

Wenn der relative Unterschied im Verhalten gegen rechts und links zirkuläres Licht für die starken im Ultraviolett gelegenen Absorptionsbanden von derselben Grössenordnung wäre und überwiegend dasselbe Vorzeichen besitzen würde, wie der Unterschied der bei den schwachen erreichbaren Banden gefunden wird, so müsste das Drehungsvermögen etwa 1000- bis 100 000mal stärker sein, als das bei natürlichen optisch aktiven Verbindungen beobachtet. Das Drehungsvermögen.

Ein Vergleich der Drehungskurven verschieden stark absorbierender Stoffe zeigt zwar, dass der relative Unterschied bei den stärkeren Banden weniger ausgeprägt ist als bei den schwachen Banden, aber es scheint nicht wahrscheinlich, dass hierdurch allein der Faktor 1000 bis 100 000, der zur Diskussion steht, erklärt würde.

Die obige Gegenüberstellung führt deshalb zur Vermutung, dass der relative Unterschied im Verhalten gegen rechts und links zirkuläres Licht bei den starken, im äussersten

ultraviolett liegenden Banden ($f \simeq 1$) öfters das Vorzeichen wechseln muss in solcher Weise, dass der Drehungseffekt in grösserer Entfernung von diesen Banden sich in erster Näherung weghebt.

Als weiteres Argument, das für diese Vermutung spricht, könnte hinzugenommen werden die Feststellung 3: Beim Übergang zum ultravioletten Gebiet nimmt im allgemeinen die Drehung bis zum Durchgang durch die erste (schwache) Absorptionsbande zu. Dies bedeutet, dass das Drehungsvermögen im Sichtbaren wesentlich durch das von den nächstgelegenen, wenn auch sehr schwachen Absorptionsbanden diktierte Vorzeichen bedingt wird, und dass somit der Drehungsbeitrag der 1000 bis 100 000 mal stärkeren Banden im äussersten Ultraviolett sich für das Sichtbare praktisch annulliert.

Die nachfolgende Betrachtung wird in der Tat zeigen, dass sowohl die oben ausgesprochene Vermutung vom wechselnden Vorzeichen der Drehungsbeiträge, als auch das Nachlassen der Anisotropie beim Übergang von den schwachen zu den starken Banden theoretisch begründet werden kann. Gleichzeitig wird eine quantitative Beziehung hergeleitet für den Zusammenhang zwischen optischer Drehung (zirkulare Doppelbrechung) und dem sogenannten COTTON-Effekt, d. h. dem verschiedenen Absorptionsvermögen optisch aktiver Stoffe für entgegengesetzt zirkuläres Licht (zirkularer Dichroismus).

Die Verhältnisse werden zunächst an einem sehr vereinfachten Falle besprochen werden, einem System von zwei elastisch gebundenen Partikeln, von denen jedes nur nach einer einzigen Richtung schwingen kann. Im Anschluss daran wird die Verallgemeinerung auf den Fall von beliebig vielen, miteinander gekoppelten Partikeln vorgenommen.

Eine theoretische Begründung für das Vorhandensein des optischen Drehungsvermögens ist zuerst von BORN¹⁾ und von OSEEN²⁾ gegeben und später auch von anderen Autoren³⁾ weiter bearbeitet worden. Auch das Nachfolgende schliesst sich in den Grundannahmen und einem Teil der übrigen Betrachtung an die BORNSche Behandlungsweise an.

¹⁾ M. BORN, Physikal. Ztschr. **16**, 251. 1915. Ann. Phys. **55**, 177. 1918.
²⁾ C. W. OSEEN, Ann. Phys. **48**, 1. 1915. ³⁾ A. LANDÉ, Ann. Phys. **56**, 225. 1918. R. GANS, Z. Physik **17**, 353. 1923. **27**, 164. 1924. Ann. Phys. **79**, 548. 1926. L. ROSENFELD, Z. Physik **52**, 161. 1928.

Das vereinfachte Problem.

Das vereinfachte Modell, an dem wohl das an der natürlichen Aktivität Wesentliche klar gemacht werden kann, sei wie folgt beschaffen. Ein Teilchen von der Ladung e_1 und der Masse m_1 sei im Nullpunkt des

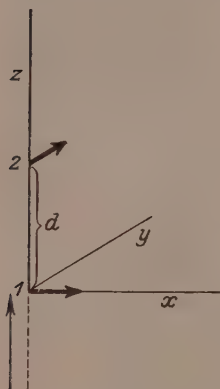


Fig. 1.

Koordinatensystems x, y, z angebracht. Es soll elastisch an seine Ruhelage gebunden sein und sich nur entlang der x -Achse, nicht aber nach y und z bewegen. Eine zweite Partikel von der Ladung e_2 und der Masse m_2 sei am Punkt $z=d$ angebracht. Sie soll ebenfalls elastisch an ihre Ruhelage gebunden sein und sich nach der y -Richtung, nicht aber nach z und x bewegen können.

Die koppelungsfreie Schwingung.

Solange keine Koppelung zwischen den Teilchen angenommen wird, setzt sich die potentielle Energie des Systems additiv zusammen aus der von zwei linearen Resonatoren:

$$U = \frac{k_{11}}{2} x_1^2 + \frac{k_{22}}{2} y_2^2, \quad (5)$$

wo k_{11} und k_{22} die für die elastische Bindung des ersten und zweiten Teilchens charakteristische Konstante bedeutet. Die kinetische Energie ist

$$L = \frac{m_1}{2} \dot{x}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{y}_2^2. \quad (6)$$

Die Bewegungsgleichungen, für den Fall, dass keine äussere Kräfte auf das System wirken, sind:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_1} \right) + \frac{\partial U}{\partial x_1} &= 0 & \text{oder} & & m_1 \ddot{x}_1 + k_{11} x_1 &= 0, \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{y}_2} \right) + \frac{\partial U}{\partial y_2} &= 0 & \text{oder} & & m_2 \ddot{y}_2 + k_{22} y_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Den Gleichungen (6) wird bekanntlich genügt durch den Ansatz

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= x_1^0 \cos(\omega_1^0 t + \varphi_1) & \text{mit} & & \omega_1^{02} &= \frac{k_{11}}{m_1} = 4\pi^2 \nu_1^{02}, \\ y_2 &= y_2^0 \cos(\omega_2^0 t + \varphi_2) & \text{mit} & & \omega_2^{02} &= \frac{k_{22}}{m_2} = 4\pi^2 \nu_2^{02}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die Lösung besteht hier aus zwei voneinander unabhängigen Schwingungen, von denen die eine eine Bewegung der ersten, die andere eine Bewegung der zweiten Partikel für sich allein darstellt. Dieser Fall würde noch nicht zu optischer Aktivität Anlass geben.

Mitberücksichtigung der Koppelung bei der freien Schwingung.

Es soll nun eine Koppelung zwischen den beiden Teilchen eingeführt werden. Dies wird sich im Ausdruck für die potentielle Energie des Systems äussern, indem ein Zusatzglied $k_{12}xy$ hinzutritt. Die potentielle Energie des Systems wird also:

$$U = \frac{k_{11}}{2} x_1^2 + k_{12} x_1 y_2 + \frac{k_{22}}{2} y_2^2. \quad (8)$$

Die Kraft $-\frac{\partial U}{\partial x}$, welche z. B. auf das erste Teilchen wirkt, ist jetzt gleich $-k_{11}x - k_{12}y$, also von der Verschiebung beider Teilchen abhängig. Die Bewegungsgleichungen für den Fall, dass keine äusseren Kräfte auf das System wirken, werden also bei Mitberücksichtigung der Koppelung nicht mehr die einfache Form (6) besitzen. Sie können aber durch lineare Transformation der Koordinaten auf jene Form zurückgeführt werden.

Wir machen zunächst die Substitution:

$$x'_1 = x\sqrt{m_1} \quad y'_2 = y_2\sqrt{m_2}. \quad (9, 1)$$

$$k'_{11} = \frac{k_{11}}{m_1}; \quad k'_{12} = \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}; \quad k'_{22} = \frac{k_{22}}{m_2}. \quad (9, 2)$$

Die Ausdrücke für die kinetische Energie (5) und für die potentielle Energie (8) werden damit übergeführt in

$$L = \frac{1}{2} (x'_1)^2 + \frac{1}{2} (y'_2)^2. \quad (5')$$

$$U = \frac{k'_{11}}{2} x_1'^2 + k'_{12} x'_1 y'_2 + \frac{k'_{22}}{2} y_2'^2. \quad (8')$$

Auf die Koordinaten x', y' wird nunmehr eine orthogonale Transformation angewendet:

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= \alpha_{11} \xi_1 + \alpha_{12} \xi_2 = \xi_1 \cos \alpha + \xi_2 \sin \alpha \\ y'_2 &= \alpha_{21} \xi_1 + \alpha_{22} \xi_2 = -\xi_1 \sin \alpha + \xi_2 \cos \alpha \end{aligned} \right\} \quad (9, 3)$$

$$\text{oder} \quad \left. \begin{aligned} \xi_1 &= \alpha_{11} x'_1 + \alpha_{21} y'_2 \\ \xi_2 &= \alpha_{12} x'_1 + \alpha_{22} y'_2 \end{aligned} \right\} \quad (9, 4)$$

$$\text{wo also} \quad \left. \begin{aligned} \alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2 &= 1 \\ \alpha_{21}^2 + \alpha_{22}^2 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad \alpha_{11} \alpha_{12} + \alpha_{21} \alpha_{22} = 0. \quad (9, 5)$$

Man setzt dabei:

$$\left. \begin{aligned} \cos^2 \alpha &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{4k'_{12}{}^2}{(k'_{22} - k'_{11})^2 + 4k'_{12}{}^2}} \\ \sin^2 \alpha &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{4k'_{12}{}^2}{(k'_{22} - k'_{11})^2 + 4k'_{12}{}^2}} \end{aligned} \right\} \quad (9, 6)$$

Falls die Koppelung als schwach angenommen wird, also der Koppelungsparameter als sehr kleine Grösse betrachtet wird, kann (9, 6) vermöge (9, 2) und (7) vereinfacht werden zu:

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha &= 1 - \frac{1}{2} \left[\frac{k'_{12}}{k'_{11} - k'_{22}} \right]^2 = 1 - \frac{1}{2} \left[\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{1}{\omega_1^0{}^2 - \omega_2^0{}^2} \right]^2 \\ \sin \alpha &= \frac{k'_{12}}{k'_{11} - k'_{22}} = \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{1}{\omega_1^0{}^2 - \omega_2^0{}^2} \end{aligned} \right\} \quad (9, 7)$$

Durch die Substitutionen (9) werden (5') und (8') zu

$$\ddot{L} = \frac{1}{2} \xi_1^2 + \frac{1}{2} \xi_2^2. \quad (10)$$

$$U = \frac{1}{2} \kappa_{11} \xi_1^2 + \frac{1}{2} \kappa_{22} \xi_2^2. \quad (11)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \kappa_{11} &= \frac{1}{2} (k'_{11} + k'_{22}) - \frac{1}{2} \sqrt{(k'_{11} - k'_{22})^2 + 4k'_{12}{}^2} \\ \kappa_{22} &= \frac{1}{2} (k'_{11} + k'_{22}) + \frac{1}{2} \sqrt{(k'_{11} - k'_{22})^2 + 4k'_{12}{}^2} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

was im Falle sehr schwacher Koppelung übergehen würde in:

$$\left. \begin{aligned} \kappa_{11} &= k'_{11} - \frac{k'_{12}{}^2}{k'_{11} - k'_{22}} = \omega_1^0{}^2 - \frac{k'_{12}{}^2}{m_1 m_2} \frac{1}{\omega_1^0{}^2 - \omega_2^0{}^2} \\ \kappa_{22} &= k'_{22} + \frac{k'_{12}{}^2}{k'_{11} - k'_{22}} = \omega_2^0{}^2 + \frac{k'_{12}{}^2}{m_1 m_2} \frac{1}{\omega_1^0{}^2 - \omega_2^0{}^2} \end{aligned} \right\} \quad (12')$$

Der Faktor $\frac{1}{\omega_1^0{}^2 - \omega_2^0{}^2}$ in den Zusatzgliedern von (9, 7) und (12') zeigt, dass die Störung um so grösser wird, je näher die Frequenzen der beiden Partikel vor Eintreten der Koppelung beieinander liegen.

Falls noch keine äusseren Kräfte auf das System einwirken, werden die Bewegungsgleichungen analog (6) zu

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_1} \right) + \frac{\partial U}{\partial \xi_1} &= 0 \quad \text{oder} \quad \ddot{\xi}_1 + \kappa_{11} \xi_1 = 0 \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_2} \right) + \frac{\partial U}{\partial \xi_2} &= 0 \quad \text{oder} \quad \ddot{\xi}_2 + \kappa_{22} \xi_2 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Ihre Lösungen sind analog (7), nämlich

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= \xi_1^0 \cos(\omega_1 t + \psi_1) & \text{mit} & \quad \omega_1^2 = \kappa_{11} = 4\pi^2\nu_1^2 \\ \xi_2 &= \xi_2^0 \cos(\omega_2 t + \psi_2) & \text{mit} & \quad \omega_2^2 = \kappa_{22} = 4\pi^2\nu_2^2. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Es sind also wieder zwei voneinander unabhängige Lösungen, diesmal ξ_1 und ξ_2 möglich, von denen jede unabhängig von der anderen eine beliebige Amplitude (ξ_1^0 bzw. ξ_2^0) und eine beliebige Phase (ψ_1 bzw. ψ_2) haben kann. Die eine besitzt die (Kreis-)frequenz ω_1 , die andere die Frequenz ω_2 , Frequenzen, die im Grenzfalle verschwindender Koppelung nach (12') in ω_1^0 und ω_2^0 übergehen.

Die Bedeutung der Eigenschwingungen ξ_1 und ξ_2 wird klar aus den Transformationen (9), wonach die Verschiebung des ersten Teilchens wird:

$$x_1 = \frac{\cos \alpha}{\sqrt{m_1}} \xi_1 + \frac{\sin \alpha}{\sqrt{m_1}} \xi_2 \quad (9, 8)$$

und die Verschiebung des zweiten Teilchens:

$$y_2 = -\frac{\sin \alpha}{\sqrt{m_2}} \xi_1 + \frac{\cos \alpha}{\sqrt{m_2}} \xi_2. \quad (9, 9)$$

Falls also z. B. ausschliesslich die ξ_1 -Schwingung angeregt ist (und $\xi_2^0 = 0$ gesetzt wird), so kommt:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{\cos \alpha}{\sqrt{m_1}} \xi_1^0 \cos(\omega_1 t + \psi_1) \\ y_2 &= -\frac{\sin \alpha}{\sqrt{m_1}} \xi_1^0 \cos(\omega_1 t + \psi_1). \end{aligned}$$

Hier schwingen also die beiden Teilchen mit derselben Frequenz und mit derselben Phase, und zwar [falls $\omega_1^0 > \omega_2^0$ und somit nach (9, 7) $\sin \alpha > 0$] in solcher Weise, dass dann, wenn das Teilchen 1 auf der positiven Seite vom Nullpunkt liegt, das Teilchen 2 sich bei negativen y_2 -Werten befindet und umgekehrt.

Bei der Eigenschwingung ξ_2 , wenn also $\xi_1^0 = 0$, $\xi_2^0 \neq 0$ ist, wird analog:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{\sin \alpha}{\sqrt{m_1}} \xi_2^0 \cos(\omega_2 t + \psi_2) \\ y_2 &= \frac{\cos \alpha}{\sqrt{m_2}} \xi_2^0 \cos(\omega_2 t + \psi_2). \end{aligned}$$

Hier schwingen die Teilchen synchron mit der neuen Frequenz ω_2 , aber diesmal so, dass beide Teilchen auf der positiven oder beide

gleichzeitig auf der negativen Seite von ihrem Nullpunkt liegen. Es wird sich zeigen, dass in diesem Unterschied zwischen den beiden Eigenschwingungen die theoretische Begründung für die eingangs ausgesprochene Vermutung enthalten ist, dass die beiden Absorptionsstellen ω_1 und ω_2 in entfernten liegenden Spektralbereichen entgegengesetzte Drehungsbeiträge liefern.

Qualitative Klarlegung der optisch aktiven Wirksamkeit des Modells.

Zunächst soll ganz qualitativ gezeigt werden, dass z. B. die Eigenschwingung ξ_2 sich gegen rechts und links zirkuläres Licht verschieden verhalten muss. Wir lassen einen rechts zirkulären Lichtstrahl von der (Kreis-)frequenz ω aus der negativen z -Richtung gegen den Nullpunkt laufen. Die elektrische Feldstärke (d. h. ihre Komponenten nach der x - und y -Richtung) im Nullpunkt sei also etwa gegeben durch

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}_x^r &= \mathfrak{E}_0 \cos \omega t \\ \mathfrak{E}_y^r &= -\mathfrak{E}_0 \sin \omega t.\end{aligned}$$

Die am Teilchen 1 pro Sekunde geleistete Arbeit ist also $e_1 x_1 \mathfrak{E}_0 \cos \omega t$. Das Teilchen 2 ist um den Abstand d vom Nullpunkt entfernt (Fig. 1). Die Kraft, die auf dieses Teilchen wirkt, ist also nicht $-e_2 \mathfrak{E}_0 \sin \omega t$; wenn d z. B. gleich $\frac{\lambda}{4}$ wäre, so würde die Kraft in der Phase um eine Viertelwellenlänge verschoben sein, also gleich $+e_2 \mathfrak{E}_0 \cos \omega t$ sein. Die pro Zeiteinheit an diesem Teilchen geleistete Arbeit wäre also $e_2 y_2 \mathfrak{E}_0 \cos \omega t$. Da jetzt bei der Eigenschwingung ξ_2 die beiden Geschwindigkeiten x_1 und y_2 stets dasselbe Vorzeichen haben, so erkennt man, dass die einfallende rechts zirkuläre Welle am einen wie am anderen Teilchen beschleunigend wirken und damit der Eigenschwingung viel Energie zuführen kann. Bei einer links zirkulären Welle dagegen würde das Vorzeichen von \mathfrak{E}_y umgekehrt sein; die Gesamtkraft würde also am einen Teilchen positive, dann aber sicher am anderen Teilchen negative Arbeit leisten (eine bestimmte Phase vorausgesetzt).

Dieser Unterschied in der Stärke der an einer Eigenschwingung angreifenden Gesamtkraft wird sich für den Fall $\omega \neq \omega_2$ in einem verschiedenen Brechungsvermögen für rechts und links zirkuläres Licht, also im optischen Drehungsvermögen äussern. Im Resonanzfalle ($\omega = \omega_2$) bedingt derselbe Umstand das verschiedene Absorptionsvermögen für zirkuläres Licht.

Schon auf Grund dieser qualitativen Überlegung erkennt man auch schon, dass die Eigenschwingung ξ_2 das rechts zirkulare Licht begünstigen wird, falls die Eigenschwingung ξ_1 das links zirkulare Licht begünstigt.

Die erzwungene Schwingung und die quantitative Ermittlung des Drehungsvermögens.

Bei wirklichen Molekülen und sichtbarem oder ultravioletterem Licht werden die Abmessungen der Moleküle, also der Abstand d , nicht eine Viertelwellenlänge sein, sondern viel kleiner. In diesem Falle wird für einfallendes rechts zirkuläres Licht an der Stelle der ersten Partikel

$$\mathfrak{E}_x^r = \mathfrak{E}_0 \cos \omega t$$

und an der Stelle der zweiten Partikel

$$\mathfrak{E}_y^r = -\mathfrak{E}_0 \sin(\omega t - \delta)$$

$$\text{wo} \quad \delta = d \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi d}{\lambda}. \quad (15)$$

Um das Verhalten der Eigenschwingungen ξ_1 und ξ_2 dieser Welle gegenüber zu finden, haben wir die Bewegungsgleichungen (13) zu vervollständigen und haben z. B. für die Schwingung ξ_1 und rechts zirkuläres Licht:

$$\xi_1'' + \kappa_{11} \xi_1 = \mathfrak{R}_{\xi_1}^r, \quad (16)$$

$$\text{wo} \quad \left. \begin{aligned} \mathfrak{R}_{\xi_1}^r &= \mathfrak{E}_0 \left[e_1 \frac{\alpha_{11}}{\sqrt{m_1}} \cos \omega t - e_2 \frac{\alpha_{21}}{\sqrt{m_2}} \sin(\omega t - \delta) \right] \\ &= \mathfrak{E}_0 \sqrt{\frac{e_1^2}{m_1} \alpha_{11}^2 + 2\delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \alpha_{11} \alpha_{21} + \frac{e_2^2}{m_2} \alpha_{21}^2} \cos(\omega t + \beta). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Es sind hierbei die δ^2 enthaltenden Glieder gegen die δ proportionalen und die δ -freien Glieder vernachlässigt worden.

Wir haben also

$$\xi_1'' + \kappa_{11} \xi_1 = \mathfrak{E}_0 a_{\xi_1}^r \cos(\omega t + \beta) \quad (16a)$$

mit

$$(a_{\xi_1}^r)^2 = \frac{e_1^2}{m_1} \cos^2 \alpha - 2\delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{e_2^2}{m_2} \sin^2 \alpha. \quad (18)$$

Für links zirkuläres Licht wäre analog

$$(a_{\xi_1}^l)^2 = \frac{e_1^2}{m_1} \cos^2 \alpha + 2\delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{e_2^2}{m_2} \sin^2 \alpha. \quad (18a)$$

In derselben Weise wird für die Schwingung ξ_2 :

$$(a_{\xi_2}^r)^2 = \frac{e_1^2}{m_1} \sin^2 \alpha + 2 \delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{e_2^2}{m_2} \cos^2 \alpha. \quad (18b)$$

$$(a_{\xi_2}^l)^2 = \frac{e_1^2}{m_1} \sin^2 \alpha - 2 \delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{e_2^2}{m_2} \cos^2 \alpha. \quad (18c)$$

Die der Bewegungsgleichung (16a) entsprechende Lösung ist bekanntlich:

$$\xi_1 = \mathfrak{E}_0 a_{\xi_1}^r \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} \cos(\omega t + \beta).$$

Durch Vergleich von (18) und (18a) erkennt man, dass die Amplitude des Mitschwingens der ξ_1 -Schwingung unseres Systems für links zirkulares Licht (wenn $\sin \alpha > 0$ ist) grösser als für rechts zirkulares Licht wird, und dass die Verhältnisse genau umgekehrt liegen bei der ξ_2 -Schwingung.

Für die Grösse des Brechungsindex ist bekanntlich das für die Streuung des Lichts in Richtung der Primärwelle massgebende induzierte elektrische Moment massgebend. Man findet, dass die in Richtung des Primärstrahls ausgesandte Sekundärwelle der Schwingung ξ_2 rechts elliptisch ist und gleichsam von einem Resonator für elliptisches Licht herrührt, der in Richtung der grossen bzw. der kleinen Halbachse eine Amplitude des Streumoments besitzt:

$$|m_g| = \sqrt{\frac{e_1^2}{m_1} \sin^2 \alpha + \frac{e_2^2}{m_2} \cos^2 \alpha} \mathfrak{E}_0 a_{\xi_2}^r \frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2}$$

$$|m_k| = \frac{\delta e_1 e_2 \sin \alpha \cos \alpha}{\sqrt{\frac{e_1^2}{m_1} \sin^2 \alpha + \frac{e_2^2}{m_2} \cos^2 \alpha}} \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} \cdot \mathfrak{E}_0 a_{\xi_2}^r \frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2}.$$

Um den Brechungsindex für rechts zirkulares Licht zu finden, denkt man sich N Systeme von der beschriebenen Eigenschaft pro Volumeinheit untergebracht. Solange die Abweichung des Brechungsindex von der Einheit klein ist, wird dann der Beitrag der ξ_2 -Schwingung zu $n_r^2 - 1$ zu

$$(n_r^2 - 1)_{\xi_2} = \frac{4\pi N}{2\mathfrak{E}_0} (m_g + m_k) = \frac{N}{2\pi} \left[\frac{e_1^2}{m_1} \sin^2 \alpha + 2\delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{e_2^2}{m_2} \cos^2 \alpha \right] \frac{1}{v_2^2 - v^2}. \quad (19)$$

Ähnlich wird:

$$(n_r^2 - 1)_{\xi_1} = \frac{N}{2\pi} \left[\frac{e_1^2}{m_1} \cos^2 \alpha - 2\delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{e_2^2}{m_2} \sin^2 \alpha \right] \frac{1}{v_1^2 - v^2}. \quad (19a)$$

Der Gesamtbetrag für die Brechung von rechts zirkularem Licht ergibt sich als Summe von (19) und (19a). In ganz ähnlicher Weise findet man die Brechung für links zirkuläres Licht und kann somit auch $n_l - n_r$, und gemäss (1) das optische Drehungsvermögen angeben.

Man hat, solange $n^2 - 1$ klein gegen 1 ist:

$$n_l - n_r = \frac{1}{2} [(n_l^2 - 1) - (n_r^2 - 1)] = \frac{N}{\pi} \delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha \left[\frac{1}{v_1^2 - v^2} - \frac{1}{v_2^2 - v^2} \right]. \quad (20)$$

Hier bestätigt und präzisiert sich die eingangs aufgestellte Vermutung: Die Drehungsbeiträge, die von den beiden Absorptionsstellen an einer von den letzteren entfernten Stelle (etwa $v < v_1, v_2$) im Spektrum geliefert werden, tragen entgegengesetztes Vorzeichen. In dem Ausdruck, welcher den Beitrag jeder einzelnen Absorptionsfrequenz zum Drehungsvermögen bestimmt, sind die Zähler entgegengesetzt gleich und eine resultierende Drehung bleibt nur deshalb übrig, weil die Resonanzfaktoren $\frac{1}{v_1^2 - v^2}$ bzw. $\frac{1}{v_2^2 - v^2}$ eine Ungleichheit im absoluten Betrag der beigesteuerten Drehung herbeiführen. Je näher die Eigenfrequenzen v_1 und v_2 beisammen liegen und je weiter sie vom Spektralbereich, wo die Drehung gemessen werden soll (z. B. vom Sichtbaren) entfernt liegen, desto genauer annullieren sich die Drehungsbeiträge.

Wenn die Koppelung als klein vorausgesetzt wird, hat man speziell für die Drehung pro Zentimeter:

$$\varphi = \frac{N}{2\pi c^2} \frac{e_1 e_2}{m_1 m_2} k_{12} d \frac{v^2}{v_1^2 - v_2^2} \left[\frac{1}{v_1^2 - v^2} - \frac{1}{v_2^2 - v^2} \right]. \quad (21)$$

Hier erkennt man direkt, wie für das Zustandekommen der optischen Aktivität sowohl eine Koppelung zwischen den Partikeln ($k_{12} \neq 0$), als ein endlicher Abstand ($d \neq 0$) notwendig ist.

Man erkennt auch aus dem obenstehenden, dass es notwendig war, die Bewegungsmöglichkeit und Koppelung der beiden Partikel nach zwei verschiedenen Richtungen erfolgen zu lassen; wenn beide Teilchen sich z. B. nach der x -Richtung bewegen würden, so wäre schon aus Symmetriegründen und auch gemäss der obigen Ableitung eine optische Aktivität nicht aufgetreten. Die Art von Koppelung,

die zu optischer Aktivität führt, ist also die, wo bei einer Verschiebung eines Teilchens aus seiner Ruhelage ein anderes eine Kraft in einer zur Verschiebungsrichtung des ersten Teilchens verschiedenen Richtung erfährt.

Im fernereren erkennt man leicht, dass die optische Aktivität unseres Modells mit der Aktivität des um 180° um die x -, y - oder z -Achse gedrehten Modells nach Grösse und Vorzeichen identisch ist.

Mitberücksichtigung der Dämpfung. Dichroismus und Drehung innerhalb der Absorptionsbanden.

Das Drehungsvermögen ist darauf zurückgeführt worden, dass die Arbeit, die eine zirkuläre Lichtwelle am System leistet, z. B. bei der ξ_1 -Schwingung, vom Drehsinn des Lichts abhängt. Es ist bereits bemerkt worden, dass dies sich im Absorptionsvermögen für zirkulares Licht ebenfalls äussern muss. Um das Absorptionsvermögen, also den Resonanzfall zu behandeln, ist es nötig, in den Bewegungsgleichungen (16) ein Reibungsglied hinzuzufügen; sonst würde die Amplitude im Resonanzfalle unendlich. Es sei also (der Bequemlichkeit halber in komplexer Schreibweise):

$$\ddot{\xi}_1 + \kappa_{11} \dot{\xi}_1 + \sigma_1 \xi_1 = \mathfrak{E}_0 a_{\xi_1}^r e^{i\omega t}. \quad (21)$$

Die Auflösung lautet

$$\xi_1 = \mathfrak{E}_0 a_{\xi_1}^r \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\sigma_1} e^{i(\omega t + \beta)}, \quad (22)$$

wo $\operatorname{tg} \beta = -\frac{\omega\sigma_1}{\omega_1^2 - \omega^2}$. Der Brechungsindex wird jetzt komplex. Solange seine Abweichung von der Einheit klein bleibt, kommt analog zu (19):

$$(n_r^2 - 1)_{\xi_1} = \frac{N}{2\pi} (a_{\xi_1}^r)^2 \frac{1}{\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\nu_1'},$$

wo $\nu_1' = 2\pi\sigma_1$ gesetzt ist. Der Realteil des Beitrags zum Brechungsindex wird danach:

$$(n_r^2 - 1)_{\xi_1} = \frac{N}{2\pi} (a_{\xi_1}^r)^2 \frac{\nu_1^2 - \nu^2}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu_1'^2}.$$

Die Drehung wird analog zu (20):

$$(n_l - n_r) = \frac{N}{\pi} \delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha \left[\frac{\nu_1^2 - \nu^2}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu_1'^2} - \frac{\nu_2^2 - \nu^2}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu_2'^2} \right]. \quad (23)$$

Diese Beziehung geht in grösserem Abstand vom Absorptionsgebiet ($\nu_1 - \nu \gg \nu'$) natürlicherweise in (20) über.

Der Beitrag der ξ_1 -Schwingung zum Absorptionskoeffizienten ε_r (definiert durch $\frac{J}{J_0} = e^{-\varepsilon l}$, l = Schichtdicke in Zentimeter) wird $4\pi \frac{\nu}{c}$ mal dem Imaginärteil des Brechungsindex, also:

$$(\varepsilon_r)_{\xi_1} = \frac{N}{c} \left[\frac{e_1^2 \cos^2 \alpha}{m_1} - 2\delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{e_2^2 \sin^2 \alpha}{m_2} \right] \frac{\nu^2 \nu'_1}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu_1'^2}. \quad (24)$$

Wenn ν' klein ist, kann für den Bereich, wo die Absorption merklich ist, $\nu_1^2 - \nu^2 = 2\nu(\nu_1 - \nu)$ gesetzt werden. Es wird dann

$$(\varepsilon_r)_{\xi_1} = \frac{N}{c} (a_{\xi_1}^r)^2 \frac{\nu'_1}{4(\nu_1 - \nu)^2 + \nu_1'^2}.$$

Aus dieser Formel ist die Bedeutung von ν' als Halbwertsbreite der Linie zu entnehmen.

Für den Unterschied im Absorptionskoeffizienten für rechts und links zirkulares Licht erhält man für das Absorptionsgebiet der ξ_1 -Schwingung:

$$(\varepsilon_l - \varepsilon_r)_{\xi_1} = \frac{4N}{c} \delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha \frac{\nu'_1}{4(\nu_1 - \nu)^2 + \nu_1'^2} \quad (25)$$

und somit das Integral:

$$\int_{\xi_1} (\varepsilon_l - \varepsilon_r) d\nu = \frac{2\pi N}{c} \delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha = \frac{4\pi^2 N}{\lambda_{\xi_1}} d \cdot \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha. \quad (26)$$

Ein ähnliches Ergebnis ergibt sich für den Dichroismus der ξ_2 -Schwingung:

$$\int_{\xi_2} (\varepsilon_l - \varepsilon_r) d\nu = - \frac{4\pi^2 N}{\lambda_{\xi_2}} d \cdot \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin \alpha \cos \alpha \quad (26a)$$

und man erkennt

$$\int_{\xi_1 + \xi_2} (\varepsilon_l - \varepsilon_r) \lambda d\nu = 0 \quad (27)$$

wenn das Integral, wie angedeutet, über die sämtlichen Absorptionsgebiete der Molekel erstreckt wird. Es ist damit die theoretische Aussage begründet: Der Unterschied der Absorptionskoeffizienten muss für die verschiedenen Absorptionsstellen eines Stoffes verschiedenes Vorzeichen haben in solcher Weise, dass das Integral $\int (\varepsilon_l - \varepsilon_r) \lambda d\nu = 0$ wird. Diese Aussage ist das quantitative Analogon zu dem, was nach (20) mit Bezug auf das Drehungsvermögen konstatiert wurde: Das Drehungs-

vermögen in grösserem Abstand von den Absorptionsstellen ist gegeben durch $n_l - n_r = \nu \sum_i \frac{a_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$, wo die ν_i die Frequenz der Absorptionsbanden bedeuten und wo die a_i bei den verschiedenen Absorptionsstellen verschiedene Vorzeichen erhalten, in solcher Weise, dass $\sum_i a_i = 0$ ist.

Wie im nachfolgenden noch gezeigt wird, können diese Aussagen, sowohl die Absorption wie das Drehungsvermögen betreffend, nicht nur für das bisher behandelte spezielle Beispiel, sondern auch für eine aus beliebig vielen Bestandteilen bestehende Molekel begründet werden.

Vor der Skizzierung des allgemeinen Falles soll noch eine Folgerung angegeben werden, die zeigt, in welcher Weise der Beitrag einer Bande zum Drehungsvermögen mit dem Zirkulardichroismus quantitativ zusammenhängt. Man hat als Beitrag der Absorptionsstelle ξ_1 aus (26), (19) und (19a):

$$(n_l - n_r)_{\xi_1} = \frac{c}{2\pi^2} \frac{1}{\nu_1^2 - \nu^2} \frac{\nu}{\nu_1} \int_{\xi_1} (\epsilon_l - \epsilon_r) d\nu. \quad (28)$$

Er unterscheidet sich vom Beitrag einer Absorptionsbande zur gewöhnlichen Lichtbrechung durch den Faktor $\frac{\nu}{\nu_1}$. Es wird durch (28) eine Regel von NATANSON¹⁾ bestätigt, wonach auf der langwelligen Seite einer Bande, die links zirkuläres Licht stärker als rechts zirkuläres absorbiert, Rechtsdrehung vorhanden ist.

Aus (25) und (24) erkennt man weiter, dass der relative Unterschied der Absorptionskoeffizienten $\frac{\epsilon_l - \epsilon_r}{\epsilon_r}$ im Innern einer bestimmten Absorptionsbande proportional $\frac{1}{\lambda}$ sein muss [vgl. Formel (41)]; er müsste also für eine schmale Bande nahezu konstant sein. Falls darum in einem gegebenen Falle diese Konstanz innerhalb einer Bande nicht gefunden wird, so wird man mit Sicherheit schliessen können, dass an dem betreffenden Absorptionsgebiet verschiedene Eigenschwingungen und darum verschiedene Substituenten in wechselndem Masse teilnehmen.

¹⁾ L. NATANSON, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1908, 764. 1909, 25.

Verallgemeinerung auf den Fall beliebig komplizierter Moleküle.

Die Überlegungen, die am Beispiel von zwei senkrecht zueinander schwingenden Resonatoren angestellt worden sind, sind jetzt noch zu verallgemeinern auf den Fall von s in beliebiger Weise an Ruhelagen gebundenen, in beliebiger Weise miteinander gekoppelten Partikeln. Die Überlegungen bringen gegenüber den vorigen Betrachtungen nichts wesentlich Neues und führen zum selben Endergebnis. Die Ableitung soll daher nur kurz skizziert werden.

Es seien s Teilchen von der Ladung e_1, e_2, \dots, e_s und der Masse m_1, m_2, \dots, m_s . Die Ruhelagen seien $x_1, y_1, z_1, \dots, x_s, y_s, z_s$. Die Verschiebungen aus den Ruhelagen seien $u_1, v_1, w_1, \dots, u_s, v_s, w_s$. Die kinetische Energie ist analog zu (5)

$$L = \frac{1}{2} [m_1 \dot{u}_1^2 + \dots + m_s \dot{w}_s^2]. \quad (29)$$

Die potentielle Energie sei [analog zu (8)]:

$$U = \frac{1}{2} \left[\sum_{i,l} A_{il} u_i u_l + \sum_{i,l} B_{il} u_i v_l + \dots \right] \quad (30)$$

Die A_{il} , B_{il} usw. stellen, wenn $i \neq 1$, die Koppelungen zwischen den Partikeln dar. Durch eine Substitution analog (9, 1)

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= u_1 \sqrt{m_1} \dots x'_s = u_s \sqrt{m_s} \\ y'_1 &= v_1 \sqrt{m_1} \dots y'_s = v_s \sqrt{m_s} \\ z'_1 &= w_1 \sqrt{m_1} \dots z'_s = w_s \sqrt{m_s} \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

gehen (29) und (30) über in

$$L = \frac{1}{2} [x_1'^2 + \dots z_8'^2], \quad (29')$$

$$U = \frac{1}{2} \left[\sum A'_{ii} x'_i x_i + \dots \right] \quad (30')$$

Auf die $x'_1 \dots z'_s$ wird darauf eine orthogonale Transformation analog (9, 4) angewendet:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= \alpha_{11}x'_1 + \beta_{11}y'_1 + \gamma_{11}z'_1 + \alpha_{21}x'_2 + \beta_{21}y'_2 + \gamma_{21}z'_2 + \dots + \alpha_{s1}x'_s + \beta_{s1}y'_s + \gamma_{s1}z'_s \\ \xi_2 &= \alpha_{12}x'_1 + \beta_{12}y'_1 + \gamma_{12}z'_1 + \dots + \gamma_{s2}z'_s \\ &\vdots \\ \xi_{3s} &= \alpha_{1,3s}x'_1 + \beta_{1,3s}y'_1 + \dots + \gamma_{s,3s}z'_s \end{aligned} \right\} (31, 1)$$

d. h. die Koeffizienten genügen Bedingungen analog (9, 5):

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \alpha_{ji}^2 &= \sum_i \beta_{ji}^2 = \sum_i \gamma_{ji}^2 = 1, \\ \sum_i \alpha_{ji} \alpha_{ki} &= 0, \quad (l \neq k); \quad \sum_i \alpha_{li} \beta_{ri} = 0 \quad \text{usw.} \end{aligned} \right\} \quad (31, 2)$$

Der Ausdruck für die kinetische Energie (29') geht dabei über in

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \dot{\xi}_i^2 \quad (32)$$

und die potentielle Energie bei geeigneter Wahl der α , β , γ , in

$$U = \frac{1}{2} \sum k_i \xi_i^2 \quad (33)$$

also ganz analog zu (10) und (11).

Die Bewegungsgleichungen für den Fall, dass äussere Kräfte fehlen, sind daher so wie (13) und (14):

$$\ddot{\xi}_i + \kappa_i \xi_i = 0 \quad \text{mit} \quad \kappa_i = \omega_i^2. \quad (34)$$

Wenn eine z. B. rechts zirkuläre Welle aus der Richtung der negativen z -Achse gegen den Nullpunkt kommt, so wird die elektrische Feldstärke im Nullpunkt

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_x^r &= \mathfrak{E}_0 \cos \omega t, \\ \mathfrak{E}_y^r &= -\mathfrak{E}_0 \sin \omega t. \end{aligned}$$

Die Bewegungsgleichung wird dann anstatt (34)

$$\ddot{\xi}_i + \kappa_i \xi_i = \mathfrak{R}_{\xi_i}^r, \quad (35)$$

wo analog (17)

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{R}_{\xi_i}^r &= \mathfrak{E}_0 \left[\frac{e_1 \alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} \cos(\omega t - \delta_1) - \frac{e_1 \beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} \sin(\omega t - \delta_1) \right. \\ &\quad + \frac{e_2 \alpha_{2i}}{\sqrt{m_2}} \cos(\omega t - \delta_1) - \frac{e_2 \beta_{2i}}{\sqrt{m_2}} \sin(\omega t - \delta_2) \\ &\quad + \dots \dots \dots \\ &\quad \left. + \frac{e_s \alpha_{si}}{\sqrt{m_s}} \cos(\omega t - \delta_s) - \frac{e_s \beta_{si}}{\sqrt{m_s}} \sin(\omega t - \delta_s) \right] \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

wo analog (15)

$$\delta_1 = \frac{2\pi z_1}{\lambda} \quad \dots \quad \delta_s = \frac{2\pi z_s}{\lambda} = \frac{2\pi z_s}{c} v. \quad (37)$$

Wenn in (36) die Glieder mit δ^2 gegen die Glieder mit δ und die δ -freien Glieder vernachlässigt werden, so erhält man analog (16a) und (18):

$$\mathfrak{R}_{\xi_i}^r = \mathfrak{E}_0 a_{\xi_i}^r \cos(\omega t + \psi_i),$$

$$\begin{aligned}
 (a_{si}^r)^2 = & \left(\frac{e_1 \alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \delta_1 \frac{e_1 \beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots + \frac{e_s \alpha_{si}}{\sqrt{m_s}} + \delta_s \frac{e_s \beta_{si}}{\sqrt{m_s}} \right)^2 \\
 & + \left(\frac{e_1 \beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} - \delta_1 \frac{e_1 \alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots + \frac{e_s \beta_{si}}{\sqrt{m_s}} - \delta_s \frac{e_s \alpha_{si}}{\sqrt{m_s}} \right)^2 \\
 = & \delta\text{-freie Glieder} \\
 & + 2 \left[\delta_1 \frac{e_1 \beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots + \delta_s \frac{e_s \beta_{si}}{\sqrt{m_s}} \right] \cdot \left[\frac{e_1 \alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots + \frac{e_s \alpha_{si}}{\sqrt{m_s}} \right] \\
 & - 2 \left[\delta_1 \frac{e_1 \alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots + \delta_s \frac{e_s \alpha_{si}}{\sqrt{m_s}} \right] \cdot \left[\frac{e_1 \beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots + \frac{e_s \beta_{si}}{\sqrt{m_s}} \right]
 \end{aligned} \quad (38)$$

Die mit δ behafteten Glieder sind das Mass der optischen Aktivität, denn sie wechseln sämtlich das Vorzeichen, wenn links anstatt rechts zirkulares Licht hereingesandt wird.

Der Beitrag der i -ten Eigenschwingung zur optischen Aktivität wird daher analog zu (19), (19a) und (20):

$$\begin{aligned}
 (n_l - n_r)_{\tilde{s}_i} = & \frac{N}{\pi} \frac{1}{v_i^2 - v^2} \left(\left[\delta_1 \frac{e_1 \alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots \right] \left[\frac{e_1 \beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots \right] \right. \\
 & \left. - \left[\delta_1 \frac{e_1 \beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots \right] \cdot \left[\frac{e_1 \alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots \right] \right).
 \end{aligned}$$

Der Beitrag der ξ_i -Schwingung zur optischen Aktivität ist also

[da $\delta_i \sim v$ ist, vgl. (37)] wirklich von der Form $v \frac{a_i}{v_i^2 - v^2}$ (vgl. S. 28).

Wir hatten nun im Anschluss an (27) und (20) behauptet, dass $\sum a_i = 0$ sein werde. Damit dies der Fall sei, müssen die δ enthaltenden Glieder von (38) bei Summation über i von $i=1$ bis $i=3s$ gleich Null werden. Es müsste also

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=1}^{3s} \left[\delta_1 \frac{e_1 \beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots + \delta_s \frac{e_s \beta_{si}}{\sqrt{m_s}} \right] \left[\frac{e_1 \alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots + \frac{e_s \alpha_{si}}{\sqrt{m_s}} \right] \\
 & - \sum_{i=1}^{3s} \left[\delta_1 \frac{e_1 \alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots + \delta_s \frac{e_s \alpha_{si}}{\sqrt{m_s}} \right] \left[\frac{e_1 \beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \dots + \frac{e_s \beta_{si}}{\sqrt{m_s}} \right]
 \end{aligned} \quad (39)$$

identisch verschwinden. Es ist nun in dieser Summe offenbar das

$\delta_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \frac{e_j}{\sqrt{m_j}}$ als Faktor enthaltende Glied gleich

$$\delta_k \frac{e_k e_j}{\sqrt{m_k m_j}} \sum_{i=1}^{3s} (\beta_{ki} \alpha_{ji} - \alpha_{ki} \beta_{ji}). \quad (40)$$

Zufolge der Orthogonalitätsrelation (31, 2) ist aber $\sum \beta_{ki} \alpha_{ji}$ für beliebige Kombinationen k, j gleich Null, so dass der Ausdruck (39) in der Tat verschwindet.

Es ist damit die Allgemeingültigkeit der an (27) und (20) angeknüpften Schlussfolgerungen für ein System mit beliebig vielen in beliebiger Weise gekoppelten Partikeln beliebiger Ladung und Masse begründet.

Verwertung optisch aktiver Daten

für die Beschreibung der Beziehungen im Innern der Molekel.

Abhängigkeit des Dichroismus von der Stärke der Banden.

Es wurde in den vorangehenden Betrachtungen die Existenz der optischen Aktivität nach BORN durch das Vorhandensein einer Koppelung zwischen den Molekülteilen und aus dem endlichen Abstand begründet, und es wurden quantitative Beziehungen für die Zusammenhänge angegeben. Es muss darum umgekehrt möglich sein, aus der Grösse der beobachteten optischen Aktivität auf den Abstand zu schliessen, auf den die Koppelung bei den wirklichen Molekülen wirksam ist. Bei den optischen Molekülspektren handelt es sich selbstverständlich um die Koppelung zwischen den in verschiedenen Molekülteilen befindlichen Elektronen.

Für die genauere Diskussion der Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Bandenintensität, Abstand und Koppelung der Partikel greifen wir zurück auf die Beziehungen (19a) und (20). Sie ergeben für den relativen Beitrag der ξ_1 -Schwingung zur optischen Aktivität:

$$\frac{(n_l - n_r)_{\xi_1}}{(n_r - 1)_{\xi_1}} = 4\delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{\sin \alpha \cos \alpha}{\frac{e_1^2}{m_1} \cos^2 \alpha + \frac{e_2^2}{m_2} \sin^2 \alpha} = \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_r)_{\xi_1}}{(\varepsilon)_{\xi_1}}. \quad (41)$$

Wir setzen in dem Ausdruck links $\frac{e_1^2}{m_1} = \frac{e^2}{m} f_1$; $\frac{e_2^2}{m_2} = \frac{e^2}{m} f_2$, wo wir

unter e und m die Ladung und Masse eines Elektrons verstehen. f_1 und f_2 bedeuten dann die „Anzahl von Dispersionselektronen“, die durch das erste bzw. durch das zweite der in Wechselwirkung stehenden Teilchen repräsentiert werden. Die Bedeutung dieser f -Werte ist also dieselbe wie sie durch die Beziehungen (2) und (3) definiert wird, und misst bei komplizierteren Systemen die Stärke der Bande, die durch den ersten, bzw. durch den zweiten Substituenten ins Molekül eingetragen wird.

Die rechte Seite von (41) geht dann über in

$$\frac{8\pi d}{\lambda} \frac{\sqrt{f_1 f_2} \sin \alpha \cos \alpha}{f_1 \cos^2 \alpha + f_2 \sin^2 \alpha}. \quad (42)$$

Wir wollen den Maximalwert, den dieser Ausdruck annehmen kann, in zwei Fällen aufsuchen; erstens im Falle $f_1 = f_2$, und zweitens im Falle $f_2 \gg f_1$.

Falls die beiden in Wechselwirkung tretenden Banden gleiche Intensität besitzen, folgt aus (42), dass der Maximalwert, den der Dichroismus annehmen kann, erreicht wird für $\sin \alpha = \cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$ und dass dann $\frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_r)\xi_1}{(\varepsilon_r)\xi_1} = \frac{4\pi d}{\lambda}$ wird. Nach (9, 6) entspricht $\sin^2 \alpha = \frac{1}{2}$ dem Falle einer unendlich starken Koppelung. Man kann also behaupten, dass bei Wechselwirkung gleich starker Banden ein starker Dichroismus nur beim Vorhandensein sehr starker Koppelungskräfte auftreten kann.

Im zweiten Falle, wenn die eine der in Wechselwirkung tretenden Banden sehr intensiv ist im Vergleich zur anderen Bande, wenn etwa $f_2 = p \cdot f_1$, wo p eine sehr grosse Zahl bedeutet, dann erhält der Ausdruck (42) ein Maximum für

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{1}{p-1} \simeq \frac{1}{p} = \frac{f_1}{f_2}.$$

Der Wert, den der Dichroismus hierbei erhält, wird wiederum

$$\frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_r)\xi_1}{(\varepsilon_r)\xi_1} = \frac{4\pi d}{\lambda}. \quad (43)$$

Während aber im ersten Falle zur Erreichung dieses Optimums für den Dichroismus der Schwingung ξ_1 eine unendlich starke Koppelung notwendig gewesen war, folgt hier gemäss (9, 7), dass

$$\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega_2^2}$$

nur gleich $\sqrt{\frac{f_1}{f_2}} = \sqrt{\frac{1}{p}}$ zu sein braucht. Wenn also eine sehr schwache Bande mit einer sehr starken in Wechselwirkung tritt, dann genügt schon eine geringfügige Koppelung (k_{12}), um der schwachen Bande das Maximum an Dichroismus zu erteilen, das unter den gegebenen Verhältnissen (Abstand der Partikel d und Wellenlänge der Absorptionsbande λ gegeben) überhaupt

erreicht werden kann. Für diese Folgerung der Theorie möchten wir eine Bestätigung erblicken in der eingangs (S. 16) erwähnten Feststellung, dass der relative Unterschied im Verhalten gegen rechts und links zirkulares Licht bei den schwachen, im nahen Ultraviolett gelegenen Banden am ausgeprägtesten ist und bei den mittelstarken Banden bereits nachlässt.

Für den optimalen Fall bei einer schwachen Bande, also für $\sin \alpha = \sqrt{\frac{f_1}{f_2}}$; $\cos \alpha \simeq 1$, folgt aus (9, 8) und (9, 9), dass der Anteil der Partikel 1 am elektrischen Moment der ξ_1 -Schwingung gleich $e_1 x_1 = \sqrt{f_1} \xi_1^0 \cos(\omega t + \psi_1)$ ist, der Anteil der Partikel 2 gleich $e_2 y_2 = -\sqrt{f_2} \sqrt{\frac{f_1}{f_2}} \xi_1^0 \cos(\omega t + \psi_1) = -e_1 x_1$. Dies heisst, verallgemeinert: Es ist für die Erreichung des maximalen Dichroismus einer Bande notwendig, dass sich wenigstens zwei Substituenten in etwa derselben Masse am Zustandekommen des elektrischen Streumoments der entsprechenden Bande beteiligen.

Dass in der Tat der relative Unterschied im Verhalten gegen rechts und links zirkulares Licht bei den schwachen Banden etwa das Maximum erreicht von dem, was für molekulare Dimensionen und optische Wellenlängen erwartet werden kann, folgt aus der eben durchgeführten Betrachtung durch Herbeiziehung der Feststellung 2 (S. 16), welche sagte, dass der Beitrag einer optischen Bande zu $(n_i - n_r)$ nach Prozentsen des Beitrags zum gewöhnlichen Brechungsindex betragen kann. Mit Hilfe von (43) folgt nämlich für das Beispiel $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ und einen Zahlenwert von (41) von 0.02 für den Abstand d , auf den die Koppelung noch in optimaler Stärke und in optimaler Richtung (die Streumomente senkrecht aufeinander) wirken muss:

$$d = \frac{0.02 \cdot 3 \cdot 10^{-5}}{4\pi} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Von COTTON ist bei alkalischen Lösungen von weinsaurem Kupfer¹⁾ sogar ein noch grösserer Dichroismus beobachtet worden, nämlich $\frac{\epsilon_r - \epsilon_l}{\epsilon_r} \simeq 0.05$ für $\lambda \simeq 5896 \text{ \AA}$; hier wird

$$d = \frac{0.05 \cdot 6 \cdot 10^{-5}}{4\pi} \simeq 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

¹⁾ A. COTTON, Ann. Chim. Phys. 8, 360. 1896.

In diesem Falle würde also die Koppelung auf eine für molekulare Verhältnisse ungeheuer grosse Distanz optimal wirksam sein. Der Einfluss des Lösungsmittels, der vom optischen Standpunkt aus unter anderem in einer Verkürzung der Wellenlänge besteht, ist zwar bei diesen Abschätzungen nicht mit berücksichtigt. Er soll gesondert diskutiert werden. An der Grössenordnung der besprochenen Verhältnisse dürfte sich dabei sehr wenig ändern.

Die Stärke der beobachteten optischen Aktivität zeigt somit, dass die Wechselwirkung zwischen den Bestandteilen einer Molekel noch auf grosse Abstände hin optimal wirken kann, und die weitere Erforschung des Drehungsvermögens dürfte ein geeignetes Mittel sein, um unsere Erkenntnis dieser Wechselwirkung zu präzisieren.

Zusammenfassung.

Man wird an Hand von grössenordnungsmässigen Feststellungen über die Zahlenwerte, die bei der natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen gefunden werden, zu der Vermutung geführt, dass der Beitrag, den die verschiedenen Absorptionsgebiete zur Drehung etwa im Sichtbaren liefern, öfters das Vorzeichen wechseln muss, so dass der Drehungseffekt in grösserer Entfernung von den Banden in der Grössenordnung heruntergesetzt wird.

Diese Vermutung kann durch eine theoretische Betrachtung näher begründet und präzisiert werden. Die qualitative und quantitative Betrachtung wird zunächst am System von zwei miteinander gekoppelten, senkrecht zueinander schwingenden Resonatoren durchgeführt, lässt sich dann aber leicht auf ein System mit beliebig vielen Teilchen übertragen.

Es ergibt sich, dass ausserhalb der Absorptionsbanden die Drehung pro Zentimeter (zunächst im Gaszustand) für die Frequenz ν dargestellt werden kann durch $\varphi = \nu^2 \sum_i \frac{a'_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$, wo die a'_i bei den verschiedenen Absorptionsstellen verschiedenes Vorzeichen erhalten, und zwar so, dass $\sum_i a'_i = 0$ wird.

Der Drehungsverlauf kann auch für das Innere der Absorptionsbanden angegeben werden und es wird eine quantitative Beziehung des Drehungsvermögens zum Zirkulardichroismus (COTTON-Effekt) angegeben. Es ergibt sich dabei, dass der relative Unterschied $\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_r}{\varepsilon_r}$

der Absorptionskoeffizienten für links und rechts zirkulares Licht bei einer Bande einheitlichen Ursprungs proportional $\frac{1}{\lambda}$, also von konstantem Vorzeichen und bei einer schmalen Bande überhaupt nahezu konstant sein muss, dass aber der Dichroismus in verschiedenen Absorptionsgebieten (ähnlich wie die a_i) sein Vorzeichen wechseln muss, und zwar so, dass $\int (\varepsilon_l - \varepsilon_r) \lambda d\nu = 0$ wird.

Die Stärke der Koppelung, die notwendig ist, um bei gegebenem Abstand der Substituenten und bei gegebener Frequenz der Absorptionsbanden dem relativen Unterschied der Absorptionskoeffizienten den grösstmöglichen Wert zu erteilen, ist abhängig vom Verhältnis der Intensität der in Wechselwirkung tretenden Banden. Die benötigte Koppelung ist am kleinsten, wenn eine sehr schwache Bande mit einer viel stärkeren in Wechselwirkung tritt.

Die Einsetzung der Zahlenwerte zeigt, dass die Koppelung bei molekularen Abständen und für schwache Banden oft die optimal mögliche ist.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Die Kinetik der Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ bei geringen Drucken und unter der Wirkung eines starken Magnetfeldes.

Von

G. Kornfeld und E. Klingler.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 5. 29.)

Zur Verfolgung der Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ bei kleinen Drucken (bis herunter zu 1 mm Gesamtdruck) wurde ein geeignetes Membranmanometer konstruiert.

Die Reaktion erwies sich auch bei diesen Drucken als trimolekular, wie dies für höhere Drücke von BODENSTEIN und seinen Mitarbeitern gefunden worden war. Die Grösse der Konstanten stimmt mit den Messungen von BODENSTEIN gut überein.

Eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch ein magnetisches Feld konnte nicht festgestellt werden.

I. Einleitung.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war, eine eventuelle Beeinflussung der Geschwindigkeit der Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ durch ein starkes magnetisches Feld genau festzustellen und gegebenenfalls quantitativ zu verfolgen.

Die Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ ist von BODENSTEIN¹⁾ und seinen Mitarbeitern in ihrem Verlauf untersucht mit dem Ergebnis, dass sie trimolekular verläuft und einen schwach negativen Temperaturkoeffizienten hat.

Eine magnetische Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit war denkbar auf Grund der STERN-GERLACHSchen Versuche²⁾, welche die Richtungsquantelung von Molekülen im magnetischen Feld erwiesen hatten. Ein Effekt war um so mehr zu erwarten, als alle drei an der Reaktion beteiligten Gase paramagnetisch sind.

Vorläufige Versuche³⁾ schienen den vermuteten Effekt zu bestätigen, doch war die verwendete Versuchsanordnung zur Gewinnung gesicherter und quantitativer Ergebnisse unzureichend.

Die Reaktion wurde durch Beobachtung der eintretenden Druckabnahme mit einem Bromnaphthalinmanometer messend verfolgt, wie bei den Untersuchungen von BODENSTEIN (loc. cit.).

Die Fehlerquelle, eine Reaktion des gebildeten NO_2 an der Oberfläche des Bromnaphthalins, in den Kapillaren und mit dem Fett der

¹⁾ MAX BODENSTEIN, Z. Elektrochem. 24, 183ff. 1918. ²⁾ STERN und GERLACH, Z. Physik 8, 110. 9, 349. ³⁾ G. KORNFELD, Naturwiss. 13, 744. 1925.

Hähne, war gegenüber dem von BODENSTEIN verwandten grossen Volumen des Reaktionsgefässes zu vernachlässigen gewesen. Die dadurch entstehenden Verluste an NO_2 spielten jedoch bei diesen Vorversuchen eine entscheidende Rolle, denn das Volumen des Reaktionsgefässes musste klein sein, um es zwischen den Polen des Magneten anbringen zu können. Auch betrug der Gesamtdruck nur etwa 6 mm Quecksilber.

Bei diesen Vorversuchen konnte also nur geprüft werden, ob sich bei Einschalten des Magnetfeldes eine Geschwindigkeitsänderung zeigte, die noch grösser war, als die durch die mangelhafte Versuchsanordnung bedingten Schwankungen.

Dies schien tatsächlich der Fall, und damit war die Notwendigkeit gegeben, in einer geeigneten Apparatur den Effekt nachzuprüfen und quantitativ zu erfassen.

In der im folgenden genau beschriebenen neuen Anordnung waren die Fetthähne leicht durch vergoldete Messingventile zu ersetzen nach Art der Membranventile nach BODENSTEIN¹⁾. Schwieriger war die Suche nach einem geeigneten Manometer. Die Versuche waren bei möglichst niederen Drucken geplant, doch war die untere Grenze bei etwa 1 mm Gesamtdruck gegeben. Bei noch niedrigeren Drucken verläuft die Reaktion zu langsam, da die Geschwindigkeit der trimolekularen Reaktion mit sinkendem Druck schnell abnimmt.

Gerade für diesen Druckbereich aber gab es kein geeignetes Manometer, das von dem gebildeten Stickstoffdioxid nicht angegriffen wurde und ausserdem noch kleinsten schädlichen Raum hatte. Letzteres war notwendig, da die Feldwirkung um so mehr zur Geltung kommen muss, je kleiner der ausserhalb des Feldes liegende Reaktionsraum ist.

Die wesentlichste Aufgabe war demnach die Konstruktion eines geeigneten Manometers, das in der Form eines Membranmanometers gefunden wurde. Da es wohl auch für andere Zwecke brauchbar ist, wird im folgenden eine genaue Beschreibung gegeben.

Das endgültige Ergebnis der Untersuchung sei vorweggenommen. Bei sorgfältigster Ausschaltung aller sekundären Störungen konnte eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht festgestellt werden. Dieses Ergebnis ist von uns an anderer Stelle²⁾ bereits mitgeteilt worden.

¹⁾ MAX BODENSTEIN und WALTER DUX, Z. physikal. Chem. 85, 329ff. 1913.

²⁾ G. KORNFIELD, Naturwiss. 16, 1029. 1928.

II. Konstruktion und Wirkungsweise des Membranmanometers.

a) Das Manometer.

Die endliche Konstruktion unseres Messinstruments nach vielen konstruktiven Verbesserungen — auf Grund reichlicher Erfahrung — zeigt Fig. 1 bis 4.

Prinzip (siehe Fig. 3): Das Manometer besteht aus einer inneren Büchse (8) mit geringstem schädlichen Raum von nur 52.2 mm^3 ¹⁾.

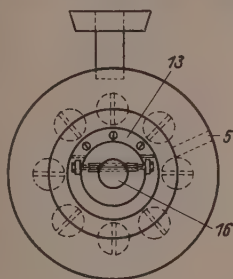


Fig. 1.

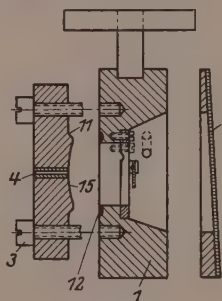


Fig. 2.

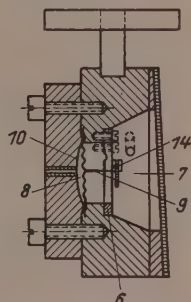


Fig. 3.

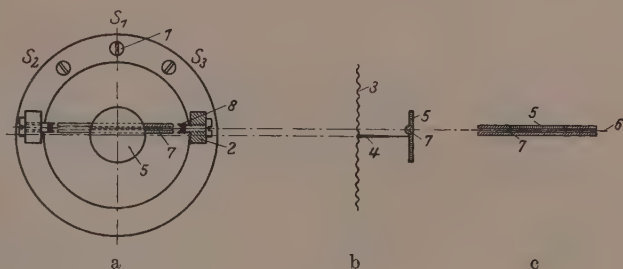


Fig. 4.

Diese „innere Büchse“ ist durch eine bewegliche Membran (10) getrennt von der „äusseren Büchse“ (7), in welcher ein verstellbarer Ring (6) sitzt. Der Ring trägt eine ausserordentlich empfindliche Spiegelanordnung (14), um kleinste Lageänderungen der Membran (10) durch einen Stift (9) registrieren zu können.

Wie Fig. 2 zeigt, kann das Manometer leicht auseinander genommen werden, um gegebenenfalls eine neue Membran einzuziehen.

¹⁾ Der schädliche Raum wurde als Inhalt einer Kugelhaube berechnet.

Das Manometergehäuse (1) ist aus Messing verfertigt. Die Gase kommen in der inneren Büchse (8), die in der Apparatur (siehe unten) mit dem Reaktionsgefäß in Verbindung steht, nur mit Edelmetallen (Gold oder Platin) in Berührung. Dies wurde dadurch erreicht, dass in ein im Mittelpunkt durchbohrtes rundes Feingoldblech — Durchmesser 12 bis 13 mm — die feine Platinkapillare (4) mit 18 kar. Gold senkrecht eingelötet wurde. Das Feingoldblech erhielt nun die Form der Druckbüchse (15) und wurde vollständig über den Druckrand (11) gezogen, der genau in eine Rille (12) passt. Diese Rille wird danach mit Zinn ausgefüllt und wieder plan gedreht. Dazwischen wird die gewellte Membran (10) eingezogen, die aus Platinblech mit Iridiumzusatz (siehe unten) hergestellt wird.

Die Abdichtung des Gasraums der inneren Büchse erfolgt also dadurch, dass der mit Feingold überzogene Dichtungsring (11) die Platin-Iridiummembran in den Zinnstreifen (12) drückt. Das weiche Feingold erfüllt jede Vertiefung, und auch der Zinnring wird eingedrückt. So lässt sich bei nur leichtem Anziehen der acht Druckschrauben (3) absolute Dichtung der inneren Büchse erzielen.

(Feingold gegen Blei erwies sich als ungeeignet. Das Blei wurde beim Anziehen ausgedrückt und die entstehenden scharfen Ränder gefährdeten die Membran.)

In den Mittelpunkt der Membran wird ein 7 mm langer, von 0.5 bis 0.1 mm konisch zugespitzter Messingstift (9) aufgesetzt. Am Fuss trägt der Stift ein rundes Messingplättchen (Durchmesser 1.2 mm, Dicke 0.1 mm). Das Plättchen ist der Wölbung der Membran angepasst. Als Klebemittel erwies sich am besten ein Gemenge von Picein und Siegellack. Eine ganz geringe Menge davon genügt, um unter gelindem Erwärmen das Blättchen mit Stift fest aufzusetzen. Die Elastizität der Membran wird dadurch in keiner Weise beeinträchtigt. Der Stift drückt gegen einen Planspiegel [Fig. 1 (16), Fig. 3 (14), Fig. 4 (5)] von 5 mm Durchmesser. Dieser ist etwas exzentrisch in eine Neusilberkapillare [Fig. 4 (7)] eingesetzt. Die Kapillare trägt als Achse [Fig. 4 (6)] einen haarfeinen Manganindraht, dessen Enden in durchbohrten Steinspitzen [Fig. 4 (8)] ruhen. Die Lager [Fig. 4 (2)] mit den Lagerschrauben sitzen auf dem oben erwähnten Ring in Fig. 3. Der Ring ist durch die Schrauben S_1 , S_2 , S_3 [Fig. 4 (1)] verstellbar. Durch Lockerung der Schrauben S_2 und S_3 und Anziehen der Schraube S_1 kann die Achse mit Spiegel gehoben — oder durch umgekehrte Handhabung — gesenkt werden über eine kleine Schwelle

[Fig. 1 (13)], die der Gehäusering trägt. Ohne diese Hebe- bzw. Senkvorrichtung war es sehr mühsam, den Spiegel in richtige senkrechte Lage zu bringen. Da der Spiegel etwas exzentrisch in die Achse eingesetzt ist, drückt er mit geringem eigenen Übergewicht in senkrechter Lage. Sitzt er dagegen in schräger Lage, so wird entweder sein Übergewicht viel grösser oder er drückt den Stift schräg nach oben. Auch wird in beiden Fällen die Fernrohrablesung erschwert oder unmöglich gemacht. Die äussere Büchse [Fig. 3 (7)] ist durch ein Kupferrohr [Fig. 1 (5)] mit der Apparatur (siehe unten) elastisch verbunden. Der Deckel [Fig. 2 (2)] der äusseren Büchse ist ein geschliffener Ring, der eine Glasscheibe trägt. Der Ring ist auf einer Seite konisch gedreht, um die mit weissem Siegelack auf breiter Fläche eingekittete Glasscheibe schräg zu halten. Dadurch wird vermieden, dass bei der Ablesung störende Spiegelung eintritt. In 1.7 m Entfernung ist ein Fernrohr aufgestellt mit beleuchteter, senkrecht gestellter Skala. Diese wird durch den Planspiegel reflektiert und so werden dessen Drehungen um seine wagerechte Achse gemessen. Der mit Bimsstein geschliffene Deckring ist mit wenig RAMSAY-Fett auf die Schlifffläche der äusseren Büchse aufgesetzt. Diese Art der Dichtung hat sich bewährt und hat den Vorteil, dass der Deckel jederzeit leicht abgezogen werden kann.

Eine besondere Schwierigkeit war, die beiden Büchsen des Membranmanometers mit der Glasapparatur zu verbinden. Zuerst war das Kupferrohr der äusseren Büchse [Fig. 1 (5)] in ein Glasrohr mit Picein eingekittet und die Platinkapillare der inneren Büchse [Fig. 2 (4)] in eine Glaskapillare eingeschmolzen und diese mit der Apparatur verbunden. Aber es zeigte sich, dass die Membran zu empfindlich war. Schon bei einseitigem Erwärmen der Rohre traten Druckdifferenzen auf, welche die Membran zerstörten oder solche Ausschläge gaben, dass der Spiegel kippte oder die Membran durchklappte und unbrauchbar wurde. Einseitiges Blasen war völlig ausgeschlossen. Diese Schwierigkeit liess sich folgendermassen beseitigen: Aus der äusseren Büchse wurde ein Kupferrohr in mehreren Windungen geführt [Fig. 5 (*K.Sp.*)], dessen Ende an ein Platinröhrchen gelötet wurde, das seinerseits in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Dies konnte ohne Spannung und grosse Erwärmung geschehen.

Die Platinkapillare der inneren Büchse wurde ebenfalls mit einer eingeschmolzenen Platinkapillare verbunden, indem beide Kapillarenden mit Feingold verlötet wurden. Dazu genügte eine geringe Menge

Lot, und es war nur darauf zu achten, dass die Platinkapillare beim Löten nicht vom Gold geschlossen wurde.

So waren beide Büchsen des Membranmanometers mit der übrigen Apparatur verbunden und wieder leicht abzunehmen, denn das Manometer trägt eine Schiene¹⁾, die in einer Führung läuft. Man konnte also durch Erwärmen beider Lötstellen das Manometer lösen, indem man es gleichzeitig nach hinten aus der Schiene zieht.

Für die Spiegeleinstellung und Ablesung war es noch wesentlich, das Manometer „fein“ einstellen zu können und es schwingungsfrei aufzuhängen. Ein Messingrohr mit grosser lichter Weite wurde in eine Aussenwand eingegipst. Das Rohr war, soweit es aus der Mauer ragte, mit Blei ausgegossen. Am Ende trägt es eine vertikale Messingplatte, welche die Befestigungsanordnung trägt. Diese ist eine Schraubenmutter, die mit Federübertragung durch feine Stellschrauben in der Horizontal- und Vertikalebene drehbar ist. In diese Mutter wird die Schienenführung des Manometers eingeschraubt und mit einer grossen „Gegen“-mutter festgelegt¹⁾.

Das Membranmanometer wird in der Schiene grob in Richtung gebracht, die Zuleitungen mit den zugehörigen Apparateilen verlötet, festgestellt, und dann in der Horizontal- und Vertikalebene „fein“ eingestellt. Irgendwelche Spannung des Systems wird von der Kupferspirale aufgenommen.

So war das Manometer absolut erschütterungsfrei aufgehängt, leicht abzunehmen und wieder einzustellen. Am Manometer selbst, wie in der ganzen Aufhängevorrichtung, war nichts aus Eisen oder Stahl. Bei stärkstem Magnetfeld war keine mechanische Verschiebung der Anordnung zu beobachten.

b) Die Herstellung der Membran.

Um den schädlichen Raum so klein als möglich zu gestalten, musste auch der Durchmesser der Membran möglichst klein gewählt werden. Er betrug 20 mm, nach Abrechnung des Randes 16 mm. Bei diesem kleinen Druckdurchmesser musste die Membran sehr dünn gewählt werden, um die erforderliche Empfindlichkeit zu erzielen. Zunächst wurden Membranen versucht aus Platin mit Iridiumzusatz, die von der Firma W. C. Heraeus, Hanau, geliefert wurden. Sie waren 0.025 bis 0.030 mm dick und trugen auf 20 mm Durchmesser drei bis vier breite gedrückte Ringe.

¹⁾ Näheres siehe Dissertation KLINGLER, Berlin 1929.

Bei diesen dünnsten Membranen konnte Gasdichtigkeit nicht mehr garantiert werden, und tatsächlich erwies sich unter fünf gelieferten Membranen nur eine als absolut gasdicht. Mit der äusserst empfindlichen Spiegelübertragung (siehe oben) gab 1 mm Überdruck Ausschläge von 40 bis 50 Skalenteilen und man konnte Druckdifferenzen von 0.01 mm gerade noch ablesen. Diese Empfindlichkeit genügte nicht, es mussten noch dünnere Membranen verwendet werden. Es wurde deshalb versucht, 0.01 mm dicke Platinfolie mit geringem Iridiumzusatz in der eigenen Werkstatt des Instituts zu drücken.

Dazu wurde eine Matrize aus Messing¹⁾ angefertigt von 20 mm Durchmesser, Druckdurchmesser 16 mm, mit sieben kleinen Rillen. Diese grosse Zahl von Rillen auf 16 mm Durchmesser erwies sich besser als breite Pressringe. Die Materialbeanspruchung beim Drücken war lange nicht so stark, auch stellte sich heraus, dass bei stärkeren Überdrücken einseitiges Durchspringen der Membran nicht vorkam, was bei den Versuchen mit breitgepressten Heraeus-Membranen öfters eingetreten war.

Aus vielen Versuchen ergab sich, dass eine Rillentiefe von 0.35 bis 0.4 mm gerade ausreichte, und es wurde möglich, die dünne Folie ohne Riss oder Falte in die Matrize zu drücken und ihr dadurch bleibende Form zu geben.

Das Verfahren war folgendes: Die Platinfolie wird rund geschnitten und stark ausgeglüht, dann mit elastischem Gummistempel (wie etwa die gebräuchlichen Gummistopfen) in die Matrize gedrückt. Dies wird unter Ausglühen einige Male wiederholt, bis die Membran allseitig leicht gedrückt ist (Rillentiefe etwa 0.1 bis 0.2 mm). Darauf wird die in der Matrize liegende Membran mit Talkum überdeckt und mit einem Messingstempel scharf gedrückt.

Im ganzen sind sechs bis acht Arbeitsgänge notwendig, und es ist darauf zu achten, dass sich die Membran nicht beim Druck verschiebt oder etwa Talkum zwischen Matrize und Membran gebracht wird.

Die so erhaltene Membran zeigt keine Falten oder Risse. War die 0.01-mm-Folie von vornherein gasdicht, so liess sich auch nach dem Drücken in allen Fällen Gasdichtigkeit feststellen. Die elastischen Eigenschaften dieser Membran waren erstaunlich gut (siehe unten).

Die Empfindlichkeit des Manometers steigerte sich auf registrierbare Druckänderungen von 0.005 bis 0.004 mm; abzuschätzen waren

¹⁾ Näheres siehe Dissertation KLINGLER, Berlin 1929.

noch 0.002 mm. Allerdings war die sehr empfindliche Übertragung notwendig, denn die Bewegungen der Membran selbst waren ausserordentlich klein. Der Mittelpunkt verschob sich bei 1 mm Überdruck nur um 0.1 mm. Dieser geringen Beanspruchung der Membran ist es zu danken, dass ohne die Störung einer elastischen Nachwirkung gearbeitet werden konnte.

c) Das Differentialmanometer als Eichinstrument.

Zur Eichung des Membranmanometers wurde ein Differentialmanometer *D.M.* (Fig. 5) verwandt, wie es zuerst von F. SIMON¹⁾ ausgeführt wurde.

Dieses Differentialmanometer besteht aus einem mit Quecksilber gefüllten kommunizierenden Gefäss mit einem breiten und einem schmalen Schenkel. Auf die kleine Oberfläche wirkt ein konstanter Druck, der zu messende Druck wirkt auf die grosse Oberfläche. Gemessen wird die Niveauhöhe des Quecksilbers im schmalen Schenkel durch Kontaktberührung, die eine Glimmlampe zum Aufleuchten bringt. Die kleine Eisenkugel, die den Kontakt schliesst, sitzt am Ende einer Schraubenspinde, deren Verschiebung auf Bruchteile von 0.01 mm genau abzulesen ist.

Das Verhältnis der beiden Quecksilberoberflächen betrug 10:0.938. Das Quecksilber im breiten Schenkel bewegte sich sehr wenig, so dass auf eine zweite Ablesung verzichtet werden konnte. Am schmalen Schenkel des Manometers lag ein konstanter Überdruck von 6 bis 10 mm. Dieser Schenkel war mit einem grossen Glasballon von 5 Liter Inhalt verbunden, der in einem auf 25° C arbeitenden Thermostaten sass.

Dieser konstante Überdruck war notwendig, denn da nicht mit Relais gearbeitet wurde, sondern die für die Glimmlampe notwendige Spannung von 220 Volt direkt zwischen Quecksilberoberfläche und Spindelende angelegt war, konnte auf diese Seite kein Hochvakuum gelegt werden zur Verhütung von Funkenbildung, die unscharfen Kontakt bedingt und das Quecksilber verschmiert hätte.

Absolute Dichtung der Messschraube gegen Atmosphärendruck wurde durch eine weiche Lederdichtung erreicht, die über das Schraubengewinde festgezogen war. Das Gewinde wurde dann mit einem Gemenge von Graphit und RAMSAY-Fett durchgefettet.

¹⁾ F. SIMON und RUHEMANN, Z. physikal. Chem. **129**, 325 bis 328. 1927.

So liess sich in Monaten keine Änderung des Kontaktes feststellen, und jederzeit war das Differentialmanometer zur Eichung fertig.

Die Verbindung von Membranmanometer und Eichinstrument wurde durch eine Anordnung hergestellt, die sich sowohl für die Eichung, wie zur Durchführung der Versuche gut bewährte (Fig. 5).

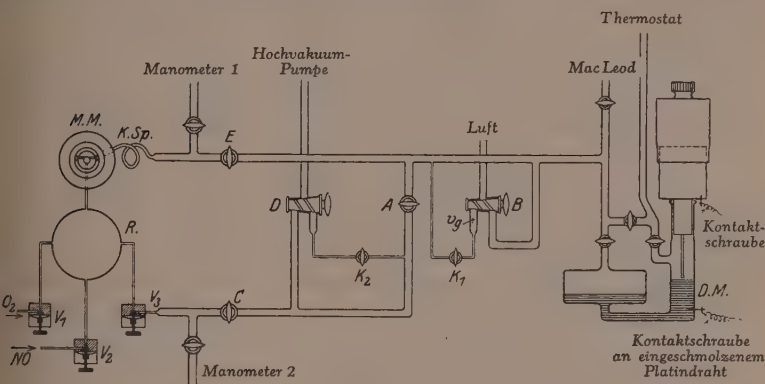


Fig. 5.

d) Die Eichung.

Die Eichung des Manometers wurde zuerst mittels einer besonderen Leitung ausgeführt. Hahn *C* (Fig. 5) war ein Dreiwegehahn, dessen dritte Leitung direkt mit der inneren Büchse des Manometers verbunden war. Es zeigte sich jedoch, dass man auch durch das Reaktionsgefäss eichen kann. Der Druckausgleich erfolgt in den dünnen Verbindungskapillaren und durch Ventil *V*₃ (Fig. 5), doch so rasch, dass die Eichung ebenso gut mit der gewöhnlichen Anordnung ohne besondere Leitung ausgeführt werden kann.

Zur Eichung ist der Pumphahn *D* (Fig. 5) wie gezeichnet gestellt, sämtliche Hähne ausser *B*, *K*₁ und *K*₂ sind geöffnet. Die Ventile *V*₁ und *V*₂ sind geschlossen. Vom Fernrohr aus kann der Kapillarahhn *K*₂ so gestellt werden, dass bei geringem Unterdruck in der äusseren Büchse die ganze Apparatur verhältnismässig rasch ausgepumpt wird. Dies wird noch erleichtert durch eine kapillare Leitung von geeigneter Länge, die in die äussere Leitung eingesetzt war. Ist auf beiden Seiten ein Druck von ungefähr 2 mm erreicht, so wird *K*₂ geschlossen und durch Umstellen von *D* die ganze Apparatur durch breite Rohre scharf ausgepumpt.

Die Quecksilberpumpe war ein Dreistufenaggregat mit elektrischer Innenheizung.

Die Drucke wurden am MacLeod gemessen. Bei bestem Klebevakuu waren auch die kapillaren Teile der Apparatur, sowie Ventile Reaktionsgefäß und innere Manometerbüchse so gut ausgepumpt, dass die *O*-Stellung der Membran erreicht war.

Kleinste Undichtigkeiten in der Manometeranordnung konnten sofort festgestellt werden, wenn die Hähne *C* und *E* geschlossen wurden und die Manometerbüchsen für sich abgeschlossen waren. Ebenso waren Undichtigkeiten im übrigen Teil der Apparatur mit dem MacLeod und den Manometern 1 und 2 (Fig. 5) leicht festzustellen.

Es wurde geprüft: Äussere Büchse, innere Büchse und die Membran, welche einen Überdruck von 2 bis 3 mm gegen Hochvakuum tagelang unverändert anzeigen muss.

Haben sich Membranmanometer und Apparatur als absolut dicht erwiesen, so kann die Eichung erfolgen. Zu diesem Zweck trägt Hahn *B* ein Stück Glasrohr (*Vg*) mit feinem Kapillaransatz. Die Luft wird durch Chlorcalciumröhren in das Glasstück (*Vg*) eingelassen und Hahn *A* geschlossen. Dann werden durch einen sehr feinen Kapillarahahn *K*₁ geringe Drucke auf die innere Büchse gegeben. Bei vollständigem Druckausgleich haben wir in der Gesamtapparatur einen Druck von ungefähr 1 mm. Das zwischen *B* und *K*₁ liegende Luftvolumen war nämlich so gewählt worden, dass *Vg* zu Gesamtvolumen sich verhielt wie 1:760. Dadurch konnten die gewünschten Drucke gut dosiert werden und eine Überbelastung der Membran war unmöglich.

Während der Eichung ist die äussere Büchse durch *E* abgeschlossen; der Druck wirkt also gleichzeitig auf die innere Büchse und das grosse Quecksilberniveau des Differentialmanometers. Hat sich die Membran auf den jeweiligen Überdruck eingestellt, so wird die Kontaktschraube des Differentialmanometers betätigt und der Überdruck kann direkt in Millimeter abgelesen werden. Die Verschiebung des Quecksilbers im breiten Schenkel wurde dabei als Korrektur eingerechnet. Die besten Membranen folgten der geringsten Druckänderung sofort und kontinuierlich. Wie für *K*₂ schon oben erwähnt, sind die Hähne *A*, *B*, *K*₁ und *K*₂, sowie Schraube und Hähne des Differentialmanometers so angeordnet, dass sie vom Fernrohr aus bedient werden können. So kann der Membranausschlag in Skalentteilen und der Druck in Millimetern bequem abgelesen werden.

Im Verlauf vieler Eichungen zeigte sich, dass neu gedrückte Membranen im allgemeinen nicht ganz reproduzierbar arbeiteten. Sie sprachen nicht kontinuierlich an, sondern klappten an verschiedenen Stellen durch. Dies konnte dadurch behoben werden, dass abwechselnd auf beide Seiten der Membran Druck gegeben wurde, also einmal auf die innere, einmal auf die äussere Büchse. Mit einiger Übung konnte so jede Membran in kurzer Zeit „eingearbeitet“ werden. Die Eichung erfolgte nach beiden Seiten. Zuerst wird die Druckkurve aufgenommen, dann äusserst vorsichtig abgepumpt und nach jeweiligem Ausgleich die rückläufige Kurve registriert.

e) Die Ergebnisse der Eichung.

Die Fig. 6 gibt Eichkurven verschiedener Membranen wieder. M_3 ist eine von uns verfertigte und ausprobierte Membran. Die Eichkurve ist aufgenommen mit der oben beschriebenen empfindlichsten

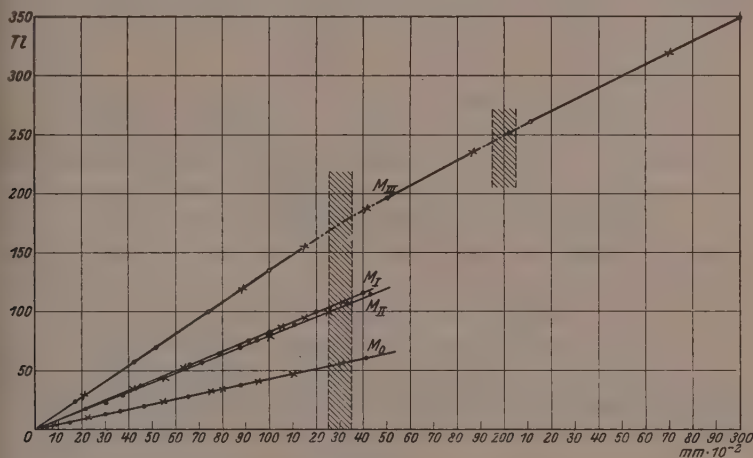


Fig. 6.

Spiegelübertragung. M_1 und M_2 sind ebenfalls von uns verfertigte Membranen, die aber mit einer weniger empfindlichen Art der Übertragung (an beiden Enden konisch zugespitzte Messingwelle in Lagersteinen) aufgenommen sind. M_0 ist auch von uns angefertigt. Die M_0 -Eichkurve ist mit gewöhnlicher Übertragung (Messingwelle in Metallagern) aufgenommen. Eine Heraeus-Membran gab bei empfindlichster Übertragung bestenfalls eine solche Eichkurve.

M_3 erwies sich als sehr empfindlich. Diese Membran wurde bis 3 mm Überdruck geeicht und mit ihr wurden alle weiter unten beschriebenen Versuche ausgeführt.

Aus den vier Kurven von M_0 , M_1 , M_2 und M_3 lässt sich folgendes entnehmen:

1. Hin- und rückläufige Kurve (Punkte und Kreuze) ist absolut gleich und verläuft für sämtliche Membranen im Druckgebiet 0 bis 1.3 mm direkt proportional.

2. Die Empfindlichkeit der gezeigten Membranen ist natürlich — wie oben ausgeführt — verschieden, doch zeigt z. B. M_1 und M_2 , dass gleiche Membranen nahezu gleiche Empfindlichkeit haben. Unter denselben Bedingungen sind noch mehrere Membranen geprüft worden und ihre Eichkurven lagen etwa zwischen M_1 und M_2 .

3. Die Eichkurve einer und derselben Membran ist absolut reproduzierbar. M_3 wurde im Lauf der Versuche zur Kontrolle sechs- bis achtmal nachgeeicht, und die Membran zeigte stets dieselbe Elastizität.

4. Für M_3 ergibt die Eichung über weiteres Druckgebiet, dass die Membran auf grössere Überdrucke weniger empfindlich reagiert. Hauptsächlich ist dies darauf zurückzuführen, dass das Eigengewicht des Spiegels immer grösser wird, je weiter er von der 0-Lage entfernt ist. Trotzdem sieht man auch hier, dass in den Druckgebieten 0 bis 1.25 mm, 1.35 bis 1.95 mm, 2.05 bis 3.1 mm usw. schöne Proportionalität herrscht.

Zwischen 1.25 und 1.35 mm, 1.95 und 2.05 mm liegen die „kritischen“ Gebiete der Membran. Die lineare Steigung änderte ihre Richtung zweimal in schmalen Gebieten, allerdings reproduzierbar. Nur in diesen kleinen Druckbereichen war es nötig, die Drucke aus der Kurve von Punkt zu Punkt zu bestimmen, aber es konnte überdies leicht erzielt werden, dass die Messungen nicht gerade in diese Gebiete fielen.

5. Die 0-Stellung der Membran stellte sich in allen Fällen gut ein. Bei vier bis fünf Eichungen schwankte der 0-Punkt höchstens um ± 1 bis 2 Teilstriche, so dass man auch mit Gegendruck arbeiten kann. Das erwies sich für die Versuche als besonders günstig. Es wurde mit ein und derselben Membran bei Gesamtdrucken von 0.8 bis 7.0 mm gearbeitet. Der Maximaldruck von 7 mm wurde in unserem Falle durch zweimaliges Kompensieren erreicht.

Prinzipiell ist es jedoch möglich, wesentlich höhere Drucke wirken zu lassen. Doch bei dieser Reaktion konnte nur NO beliebig kompensiert werden. O_2 musste möglichst rasch in einem Strom zugegeben werden, da bei höheren Drucken die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion schon recht erheblich ist.

III. Die Anordnung der Versuche.

Das Reaktionsgefäß war eine runde Glasbüchse von 50 mm Durchmesser und 10 mm Dicke mit möglichst planen Seiten. Es trug vier kapillare Ansätze, von denen einer zur Innenbüchse des Manometers und drei andere zu Membranventilen führten. Sie waren gegenüber der BODENSTEINSchen¹⁾ Konstruktion etwas verändert, da sie nur mit einer Membran arbeiteten, die mit einer Gegenmutter abgedichtet war²⁾. An die Membran war ein Goldkonus befestigt, der in eine Goldbüchse gedrückt wurde. Die Membran war aus Messing und innen stark vergoldet, ebenso die innere Seite der Messingbüchse mit dem Druckring; somit waren alle Metallteile, die mit den Gasen in Berührung kamen, aus Gold oder stark vergoldet. Die Ventile bewährten sich gut, sie waren leicht auseinander zu nehmen und ihr schädlicher Raum war gering, da sie mit der Konusseite an die Zuführungen zum Gefäß angeschlossen waren. Der gesamte schädliche Raum (der also nicht im Felde lag), der aus den kapillaren Zuführungen der Innenbüchse des Manometers und den Ventilräumen bestand, betrug 0.23 cm^3 gegenüber 19.6 cm^3 des Reaktionsgefäßes.

Von den drei Ventilen führte eines zur Pumpleitung mit Hochvakuumaggregat, die beiden anderen dienten zur Zuführung der Gase.

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge entwickelt, über erhitztem Palladiumasbest von Spuren Wasserstoff befreit und über Schwefelsäure getrocknet. Er wurde kontinuierlich entwickelt und nur zum Einfüllen in die Apparatur umgeleitet, ebenso wie das Stickstoffmonoxyd, das durch Eintropfen von reinem Quecksilber in eine Lösung von Natriumnitrit³⁾ in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

Die Mischung der Gase erfolgte im Gefäß selbst, und zwar wurde zuerst das eine Gas bis zu dem gewünschten Druck eingelassen. War

¹⁾ MAX BODENSTEIN und WALTER DUX, Z. physikal. Chem. 85, 329ff. 1913.

²⁾ Diese konstruktive Änderung ist auch schon von anderen Autoren verwendet worden. Über die hier verwandte spezielle Ausführung vgl. Dissertation KLINGLER, Berlin 1929. ³⁾ MAX BODENSTEIN, Z. Elektrochem. 24, 187. 1918.

der gewünschte Gesamtdruck höher als 1.3 mm, so wurde der Druck des ersten Gases zunächst durch Druckerhöhung in der äusseren Büchse kompensiert und hierauf erst das zweite Gas eingelassen. Die Mischung erfolgte bei den geringen Drucken praktisch momentan. Temperaturkonstanz war nur insoweit erforderlich, als die Druckablesung dadurch beeinflusst wurde, da die Geschwindigkeit der Reaktion nur sehr schwach temperaturempfindlich ist. Doch zeigte sich besonders bei den Versuchen mit eingeschaltetem Magnetfeld, dass wegen der Druckablesung die Temperatur während des Versuchs nicht mehr als 1.2° variieren darf.

Der Magnet war so angebracht, dass zwischen seinen abgeflachten Polschuhen, deren Durchmesser 52 mm betrug und deren Abstand auf 11 mm eingestellt war, das Reaktionsgefäss gerade Platz fand.

Durch Eichung mit einer Wismutspirale war befriedigende Homogenität und schnelle Einstellung des Feldes festgestellt worden.

Bei Anlegung von 440 Volt konnte die Feldstärke durch einen Vorschaltwiderstand von 11400 bis 16000 Gauss variiert werden.

Eine zweckmässige Kühlung des Magneten machte zunächst grosse Schwierigkeiten. Während einer Eichung genügte wohl über kurze Zeiten ein starker Ventilator zur Kühlung. Jedoch über längere Zeiten (bis 15 Minuten) musste eine andere Art der Kühlung angewandt werden. Am besten erwies sich letzten Endes eine Wasserkühlung mit Bleischlangen. Eisenkerne und Windungen wurden besonders gekühlt und das Reaktionsgefäss gegen Wärme gut abgeschirmt. Auch war darauf zu sehen, dass nicht etwa warme Luft die äussere Büchse und ihre Verbindung mit der Apparatur umspülte und so Druckzunahme des eventuellen Gegendruckes eintrat.

Trotzdem war es nicht zu vermeiden, dass bei voller Stromstärke und über lange Zeiten die starken Eisenkerne selbst warm wurden und dadurch die Gase im Reaktionsgefäss sich ausdehnten. Wie die Versuche zeigen, wurde deshalb im allgemeinen über kürzere Zeiten die volle Feldwirkung angewendet und über lange Zeiten mit dem Vorschaltwiderstand gearbeitet.

Die Feldstärken wurden dabei variiert zwischen 11400 Gauss (3.9 Amp.), 14750 Gauss (6.0 Amp.) und 16000 Gauss (6.7 Amp.).

In den folgenden Tabellen sind die drei verwandten Feldstärken wie folgt bezeichnet: 11400⁺, 14750⁺⁺, 16000⁺⁺⁺.

IV. Die Versuchsergebnisse.

Der Reaktionsverlauf ist von BODENSTEIN¹⁾ und seinen Mitarbeitern über ein weites Gebiet bis hinunter zu 30 mm Quecksilberdruck festgelegt worden. Es hatte sich gezeigt, dass die Umsetzung streng nach dem Gesetz der dritten Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$$

verläuft, ohne Beeinflussung durch etwa zugesetztes NO_2 oder durch Wasserdampf usw. Es musste zunächst nachgeprüft werden, ob das Gesetz der dritten Ordnung auch bis herunter zu den hier verwandten niederen Drucken gültig ist.

Da die Druckabnahme nicht nur der Bildung von NO_2 entspricht, sondern auch durch N_2O_4 -Bildung mit veranlasst wird, konnte zur Berechnung der Versuche nicht ohne weiteres die beobachtete Druckabnahme verwandt werden. Bei geringen Drucken sind nun die Kondensationsbeträge



sehr außerordentlich klein. Sie wurden in der von BODENSTEIN²⁾ gefundenen Gleichgewichtskonstanten für den Tetroxydzerfall bei $T = 293^\circ$ bis 294° berechnet:

$$k_p = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}; \quad k = 0.09995^3).$$

Wurden diese Werte für die N_2O_4 -Kondensation in Rechnung gesetzt, so ergab sich, dass erst bei höheren NO_2 -Drucken der Absolutwert der Reaktionskonstanten merklich beeinflusst wurde. Als Beispiel zeigen wir eine Reaktion bei verhältnismässig hohem Gesamtdruck. Die Konstanten sind mit und ohne Einbeziehung des N_2O_4 -Gleichgewichts berechnet (Tabelle 1 und 2) und dann beide gegenübergestellt (Tabelle 3).

In den folgenden Tabellen bedeutet: t die Zeit in Minuten zwischen zwei Ablesungen, Δp in T die in Skalenteilen abgelesene Druckänderung, Δp in $\text{mm} \cdot 10^{-2}$ die umgerechneten Drucke. Die Umrechnung erfolgte aus der Eichgeraden, deren Neigung in den verschiedenen Druckgebieten durch den Faktor f gekennzeichnet ist.

¹⁾ MAX BODENSTEIN und F. BOES, Z. physikal. Chem. 100, 79. 1921. ²⁾ Vgl. auch NATHANSON, WIED. Ann. Phys. 24, 454. 1885. 27, 606. 1886. SCHREBER, Z. physikal. Chem. 24, 651. 1897. BODENSTEIN und CATAJAMA, Z. physikal. Chem. 19, 26. 1908. ³⁾ Näheres siehe Dissertation KLINGLER, Berlin 1929.

Versuch 1.

$$\text{Reaktion: } [O_2] = 250 \text{ } T = \frac{200}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[NO] = 405 \text{ } T = \frac{358}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 5.58 mm (Reaktion mit O_2 -Überschuss).

Tabelle 1.

(Konstante berechnet ohne Berücksichtigung des Gleichgewichts
 $2 NO_2 = N_2O_4$)

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10 ⁻²	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	[NO]	[O ₂]	K · 10 ⁴
0	—	—	—	—	358.0	200.0	—
3	8.9	0.98	8.72	5.81	349.3	195.6	2.45
3	8.7	0.98	8.53	5.68	332.0	187.0	2.75
3	7.5	0.98	7.35	4.90	316.1	179.9	2.72
3	7.0	0.98	6.86	4.57	301.9	171.9	2.91
3	6.0	0.98	5.88	3.92	289.2	165.6	2.83
3	5.5	0.98	5.39	3.52	277.9	159.9	2.69
3	5.5	0.97	5.33	3.55	267.2	154.6	3.20
3	4.5	0.97	4.36	2.91	257.5	149.8	2.91
3	4.0	0.97	3.88	2.58	249.3	145.6	2.87
3	3.7	0.97	3.59	2.39	241.8	141.9	2.86
10	10.5	0.97	10.18	2.03	228.0	135.0	2.88
10	8.5	0.97	8.25	1.65	209.6	125.8	3.00
10	7.5	0.95	7.12	1.42	194.2	118.1	3.19
10	6.0	0.95	5.50	1.10	181.6	111.8	3.01
10	5.4	0.95	5.12	1.02	171.0	106.5	3.25
10	4.5	0.95	4.27	0.854	161.6	101.8	3.19
30	10.0	0.95	9.50	0.633	147.8	95.0	3.04
30	7.3	0.95	6.93	0.463	131.4	86.7	3.10
30	5.4	0.95	5.89	0.393	118.6	80.3	3.52
30	4.5	0.95	5.22	0.384	107.5	74.7	3.30

Mittel: 3.01

Tabelle 2.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10 ⁻²	Δp in mm · 10 ⁻² korrr.	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	[NO]	[O ₂]	K · 10 ⁴
0	—	—	—	—	—	358.0	200.0	—
3	8.9	0.98	8.72	8.70	5.80	349.3	195.6	2.44
3	8.7	0.98	8.53	8.47	5.64	332.1	187.0	2.74
3	7.5	0.98	7.35	7.27	4.84	316.4	179.2	2.70
3	7.0	0.98	6.86	6.76	4.51	302.4	172.2	2.87
3	6.0	0.98	5.88	5.77	3.84	289.8	165.9	2.74
3	5.5	0.98	5.39	5.26	3.51	278.8	160.4	2.83
3	5.5	0.97	5.33	5.20	3.47	268.3	155.2	3.12
3	4.5	0.97	4.36	4.25	2.83	258.8	150.4	2.80
3	4.0	0.97	3.88	3.77	2.51	250.8	146.4	2.67
3	3.7	0.97	3.59	3.48	2.32	243.6	142.8	2.73

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Δt	Δp in T	f	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$ korr.	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
10	10.5	0.97	10.18	9.84	1.97	230.3	136.1	2.74
10	8.5	0.97	8.25	7.93	1.58	212.5	127.3	3.09
10	7.5	0.95	7.12	6.81	1.36	197.8	119.9	2.89
10	6.0	0.95	5.50	5.24	1.05	185.7	113.8	2.67
10	5.4	0.95	5.13	4.88	0.97	175.6	108.8	2.88
10	4.5	0.95	4.27	4.05	0.81	166.7	104.3	2.79
30	10.0	0.95	9.50	9.00	0.60	153.6	97.8	2.60
30	7.3	0.95	6.93	6.81	0.44	137.8	89.9	2.60
30	6.2	0.95	5.89	5.51	0.37	125.5	83.7	2.78
30	5.5	0.95	5.22	4.90	0.33	114.8	78.5	3.13

Mittel: 2.81

Tabelle 3.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$	$[NO_2]$ (scheinb.)	$[N_2O_4]$	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$ korr.	$\frac{\Delta[N_2O_4]}{\Delta t}$	$[NO]$ Mittel	$[O_2]$ Mittel	$K \cdot 10^4$ korr.	$K \cdot 10^4$ unkorr.
0	—	—	—	—	—	—	—	358.0	200.0	—	—
3	8.9	0.89	8.72	17.44	$4.086 \cdot 10^{-4}$	8.70	5.80	349.3	195.6	2.44	2.45
3	8.7	0.89	8.53	34.50	$1.688 \cdot 10^{-3}$	8.47	5.64	332.1	187.0	2.74	2.75
3	7.5	0.89	7.35	49.20	$3.191 \cdot 10^{-3}$	7.27	4.84	316.4	179.2	2.70	2.72
3	7.0	0.89	6.86	62.92	$5.219 \cdot 10^{-3}$	6.76	4.51	302.4	172.2	2.87	2.91
3	6.0	0.89	5.88	74.68	$7.344 \cdot 10^{-3}$	5.77	3.84	389.8	165.9	2.74	2.83
3	5.5	0.89	5.39	85.46	$9.608 \cdot 10^{-3}$	5.26	3.51	278.8	160.4	2.83	2.69
3	5.5	0.97	5.33	96.12	$1.216 \cdot 10^{-2}$	5.20	3.47	268.3	155.2	3.12	3.20
3	4.5	0.97	4.36	104.84	$1.451 \cdot 10^{-2}$	4.25	2.83	258.8	150.4	2.80	2.91
3	4.0	0.97	3.88	112.60	$1.670 \cdot 10^{-2}$	3.77	2.51	250.8	146.4	2.67	2.87
3	3.7	0.97	3.59	119.78	$1.889 \cdot 10^{-2}$	3.48	2.32	243.6	142.8	2.73	2.86
10	10.5	0.97	10.18	140.14	$2.585 \cdot 10^{-2}$	9.84	1.97	230.3	136.1	2.24	2.88
10	8.5	0.97	8.25	156.64	$3.230 \cdot 10^{-2}$	7.93	1.58	212.5	127.3	3.09	3.00
10	7.5	0.95	7.12	170.88	$3.845 \cdot 10^{-2}$	6.81	1.36	197.8	119.9	2.89	3.19
10	6.0	0.95	5.50	181.88	$4.355 \cdot 10^{-2}$	5.24	1.05	185.7	113.8	2.67	3.01
10	5.4	0.95	5.13	192.14	$4.861 \cdot 10^{-2}$	4.88	0.976	175.6	108.8	2.88	3.25
10	4.5	0.95	4.27	200.68	$5.302 \cdot 10^{-2}$	4.05	0.810	166.7	104.3	2.79	3.19
30	10.0	0.95	9.50	219.68	$6.353 \cdot 10^{-2}$	9.00	0.600	153.6	97.8	2.60	3.04
30	7.3	0.95	6.93	233.54	$7.181 \cdot 10^{-2}$	6.81	0.441	137.8	89.9	2.60	3.10
30	6.2	0.95	5.89	245.32	$7.825 \cdot 10^{-2}$	5.51	0.367	125.5	83.7	2.78	3.51
30	5.5	0.95	5.22	255.76	$8.590 \cdot 10^{-2}$	4.90	0.326	114.8	78.5	3.13	3.30

Mittel: 2.81 | 3.01

Die Gegenüberstellung der Konstanten, die ohne Berücksichtigung des N_2O_4 -Gleichgewichts errechnet sind, mit den wirklichen Konstanten zeigt, dass oberhalb eines NO_2 -Druckes von 1.5 mm die Abweichungen allmählich aus der Fehlergrenze fallen.

Wie wir in der Folge sehen werden, ist die Versuchsgenauigkeit gegeben durch ein Schwanken der Konstanten zwischen 2.7 und 3.2

im Mittel. Jedenfalls sind die kleinen Fehlerquellen, die, wie oben erwähnt, in der Ablesung aus der Eichkurve bedingt sind, weit grösser als die Kondensation, welche die N_2O_4 -Bildung bewirkt.

Deshalb wurden die Berechnungen so durchgeführt, dass bei Reaktionen, die bis zu einem NO_2 -Druck von kleiner als 1.5 mm verfolgt waren, das N_2O_4 -Gleichgewicht nicht berücksichtigt wurde. In den anderen Fällen und im besonderen für die Reaktionen mit NO_2 -Überschuss ist das Gleichgewicht eingerechnet.

Es folgen nun die Versuchsergebnisse, und zwar geordnet nach fallenden Gesamtdrucken.

Die Versuche sind ausgeführt mit und ohne Magnetfeld; mit NO -, O_2 - und NO_2 -Überschuss.

Versuch 2.

$$\text{Reaktion: } [O_2] = 219.5 \text{ } T = \frac{170}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[NO] = 385.0 \text{ } T = \frac{338}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 5.08 mm (Reaktion mit geringem O_2 -Überschuss).

Tabelle 4.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10 ⁻²	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	338.0	170.0	—
3	7.3	0.98	7.15	4.77	330.8	166.4	2.62
3	6.7	0.98	6.56	4.37	317.1	154.6	2.78
3	6.2	0.98	6.07	4.03	304.5	153.2	2.84
3	5.3	0.98	5.15	3.43	293.3	147.6	2.70
3	4.5	0.98	4.42	2.94	283.7	142.8	2.55
3	4.0	0.98	3.92	2.61	275.4	138.7	2.49
3	3.9	0.98	3.82	2.54	267.6	134.8	2.65
3	3.6	0.98	3.53	2.35	260.3	131.1	2.66
3	3.3	0.98	3.23	2.15	253.5	127.7	2.69
3	3.0	0.98	2.94	1.96	247.4	124.7	2.60
10	9.5	0.97	9.3	1.86	235.1	118.6	2.86
10	7.5	0.97	7.3	1.46	218.5	110.3	2.66
10	6.4	0.97	6.3	1.26	204.9	103.5	2.91
10	5.6	0.97	5.4	1.08	193.2	97.6	2.97
10	4.7	0.97	4.5	0.91	183.3	92.6	2.93
10	3.6	0.97	3.49	0.698	175.2	88.6	2.57
20	7.0	0.97	6.8	0.680	164.9	83.5	2.99
20	5.2	0.97	5.05	0.502	153.1	77.5	2.76
20	4.8	0.97	4.65	0.465	143.4	72.7	3.12

Mittel: 2.75

Versuch 3.

Reaktion: $[NO] = 351$ $T = \frac{305}{100}$ mm, comp. $[O_2] = 199$ $T = \frac{151}{100}$ mm.

Gesamtdruck: 4.56 mm (Reaktion mit äquivalenten Mengen).

Tabelle 5.

F	Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	305.0	151.00	—
	3	7.3	0.80	5.84	3.89	299.2	148.08	2.94
	3	6.7	0.80	5.36	3.57	287.9	142.48	3.02
	3	6.0	0.80	4.80	3.20	277.8	137.40	3.02
+++	3	5.4	0.80	4.32	2.88	268.7	132.84	3.05
	3	5.0	0.80	4.00	2.66	260.40	128.7	2.94
	3	4.5	0.80	3.60	2.40	252.8	124.9	3.00
	3	4.2	0.75	3.125	2.08	246.0	121.5	2.83
	3	4.0	0.75	3.00	2.00	239.9	118.4	2.95
+++	3	3.5	0.75	2.625	1.75	234.3	115.6	2.77
	3	4.0	0.75	3.00	2.00	223.7	112.8	3.38
	5	4.9	0.75	3.68	1.45	221.98	109.5	2.53
+++	5	4.5	0.75	3.37	1.35	214.9	105.9	2.76
	5	4.3	0.75	3.22	1.29	208.3	102.6	2.98

Mittel: 2.93

Versuch 4.

Reaktion: $[NO] = 350$ $T = \frac{303}{100}$ mm, comp. $[O_2] = 198$ $T = \frac{150}{100}$ mm.

Gesamtdruck: 4.53 mm (Reaktion mit äquivalenten Mengen).

Tabelle 6.

F	Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	303.00	150.00	—
	3	7.5	0.80	6.00	4.00	297.0	147.0	3.09
	3	7.0	0.80	5.60	3.73	285.4	141.2	3.25
+++	3	6.0	0.80	4.80	3.20	275.0	136.0	3.10
	3	5.6	0.80	4.48	2.99	265.7	131.36	3.23
	3	5.1	0.80	4.08	2.72	257.16	127.08	3.24
+++	3	4.7	0.80	3.76	2.50	249.3	123.16	3.27
	3	4.4	0.75	3.30	2.20	242.26	119.63	3.12
	3	4.2	0.75	3.14	2.09	235.82	116.41	3.23
	3	3.8	0.75	2.85	1.90	229.83	113.41	3.19
	3	3.6	0.75	2.70	1.80	224.28	110.64	3.26
	5	5.5	0.75	4.12	1.65	217.46	107.23	3.28
	5	5.0	0.75	3.75	1.50	209.59	103.29	3.31
+++	5	4.3	0.75	3.22	1.28	202.62	99.81	3.12
	5	4.1	0.75	3.07	1.23	196.3	96.66	3.30
	5	6.9	0.75	5.17	1.03	188.09	92.54	3.16
	5							

Mittel: 3.21

Versuch 5.

$$\text{Reaktion: } [NO] = 347 \quad T = \frac{300}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[O_2] = 201 \quad T = \frac{153}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 4.53 mm (Reaktion mit äquivalenten Mengen).

Tabelle 7.

Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	300.00	153.00	—
3	7.5	0.80	6.00	4.00	294.0	150.0	3.07
3	6.7	0.80	5.36	3.57	282.6	144.3	3.33
3	6.0	0.80	4.80	3.20	272.5	139.2	3.09
3	5.7	0.80	4.56	3.04	263.1	134.6	3.27
3	5.4	0.80	4.32	2.88	254.2	130.1	3.42
3	4.7	0.80	3.76	2.506	246.2	126.08	3.29
3	4.5	0.75	3.37	2.246	239.0	122.5	3.23
3	4.1	0.75	3.08	2.053	232.6	119.3	3.18
3	3.8	0.75	2.85	1.90	226.6	116.3	3.17
3	3.4	0.75	2.55	1.70	221.2	113.6	3.06
3	3.0	0.75	2.25	1.50	216.4	111.25	2.88
3	3.0	0.75	2.25	1.50	211.9	108.97	3.06
3	2.8	0.75	2.10	1.40	207.6	106.8	2.98
3	2.6	0.75	1.95	1.30	203.5	104.8	2.99
3	2.6	0.75	1.95	1.30	199.6	102.8	3.14
6	4.4	0.75	3.30	1.10	194.4	100.2	2.93
9	6.2	0.75	4.65	1.03	186.4	96.2	3.10
5	3.6	0.75	2.70	1.08	179.1	92.5	3.60
5	2.7	0.75	2.02	0.808	174.4	90.2	3.38
5	2.7	0.75	2.02	0.808	170.5	88.2	3.16
5	2.5	0.75	1.875	0.750	166.4	86.2	3.16
5	2.3	0.75	1.725	0.690	162.8	84.4	3.26
5	2.5	0.75	1.725	0.750	159.6	82.8	2.82

Mittel: 3.15

Versuch 6.

$$\text{Reaktion: } [NO] = 347 \quad T = \frac{300}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[O_2] = 198.5 \quad T = \frac{150}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 4.50 mm (Reaktion mit genau äquivalenten Mengen).

Tabelle 8.

F	Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	300.00	150.00	—
	3	7.5	0.80	6.00	4.00	294.0	147.0	3.14
	3	6.5	0.80	5.20	3.47	282.8	141.4	3.07
	3	6.0	0.80	4.80	3.20	272.8	136.4	3.15
	3	6.0	0.80	4.80	3.20	263.2	131.6	3.52
	3	5.0	0.80	4.00	2.66	254.4	127.2	3.12
+++	3	4.5	0.80	3.60	2.40	246.8	123.4	3.20
	3	4.5	0.75	3.375	2.25	239.8	119.9	3.26
	3	4.1	0.75	3.075	2.05	233.4	116.7	3.23
	3	3.9	0.75	2.92	1.95	227.4	113.7	3.30
	3	3.7	0.75	2.775	1.85	221.7	110.8	3.35
	5	5.4	0.75	4.05	1.62	214.9	107.4	3.30
+++	5	4.9	0.75	3.675	1.47	207.1	103.6	3.29
	5	4.5	0.75	3.375	1.35	200.1	100.04	3.37
	5	4.0	0.75	3.00	1.20	193.7	96.9	3.29
++	10	7.2	0.75	5.32	1.06	185.4	92.7	3.34

Mittel: 3.26

Versuch 7.

Reaktion: $[O_2] = 188 \text{ } T = \frac{141}{100} \text{ mm, comp.}$

$[NO] = 324 \text{ } T = \frac{275}{100} \text{ mm.}$

Gesamtdruck: 4.16 mm (etwas O_2 -Überschuss).

Tabelle 9.

F	Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	275.00	141.00	—
	3	4.55	0.97	4.4	2.93	270.60	138.80	2.87
	3	4.45	0.97	4.3	2.866	261.90	134.45	3.10
	3	4.0	0.97	3.88	2.585	253.72	130.26	3.10
	3	3.7	0.97	3.58	2.385	246.26	126.63	3.09
	3	3.4	0.97	3.30	2.20	239.38	123.19	3.12
++	15	14.6	0.94	13.70	1.825	222.38	114.69	3.22
	15	10.9	0.94	10.23	1.364	198.45	102.72	3.35
	15	7.2	0.94	6.76	0.901	181.46	94.23	2.91
	15	6.0	0.94	5.64	0.752	169.06	88.03	2.99
	15	4.9	0.94	4.60	0.613	158.82	82.91	2.91

Mittel: 3.06

Versuch 8.

Reaktion: $[O_2] = 187.2 \text{ } T = \frac{140}{100} \text{ mm, comp. } [NO] = 322.0 \text{ } T = \frac{274}{100} \text{ mm.}$

Gesamtdruck: 4.14 mm (etwas O_2 -Überschuss).

Tabelle 10.

Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	[NO]	[O ₂]	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	274.00	140.00	—
3	4.2	0.97	4.07	2.71	269.93	137.96	2.69
3	4.6	0.97	4.46	2.97	261.40	133.70	3.26
3	3.7	0.97	3.58	2.38	253.36	129.68	2.87
3	3.5	0.97	3.39	2.26	246.39	126.19	2.96
3	3.0	0.97	2.91	1.94	240.09	123.04	2.74
5	5.1	0.97	4.94	1.97	232.24	119.12	3.08
5	4.5	0.97	4.36	1.74	222.94	114.47	3.06
5	4.0	0.97	3.88	1.55	214.70	110.35	3.04
15	10.0	0.97	9.70	1.29	201.62	103.56	3.07
15	8.0	0.97	7.76	1.03	183.66	94.88	3.20
15	6.2	0.97	6.01	0.800	169.89	87.94	3.15
15	5.4	0.94	5.07	0.670	158.81	82.40	3.26
15	4.6	0.94	4.32	0.576	149.42	77.71	3.13
15	4.0	0.94	3.76	0.501	141.34	73.67	3.42
30	4.2	0.94	3.95	0.263	133.63	69.81	2.12
15	2.9	0.94	2.73	0.364	126.95	66.47	3.30
15	2.0	0.94	1.88	0.250	121.59	63.79	2.80
90	10.0	0.94	9.40	0.310	109.56	57.78	3.09

Mittel: 3.01

Versuch 9.

Reaktion: $[O_2] = 188 \text{ } T = \frac{140}{100} \text{ mm, comp. } [NO] = 322 \text{ } T = \frac{273}{100} \text{ mm.}$

Gesamtdruck: 4.13 mm (etwas O_2 -Überschuss).

Tabelle 11.

Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	[NO]	[O ₂]	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	273.00	140.00	—
3	4.15	0.97	4.03	2.69	268.97	137.98	2.69
3	4.00	0.97	3.88	2.59	261.06	134.03	2.80
3	3.50	0.97	3.40	2.266	253.78	130.39	2.71
3	3.30	0.97	3.20	2.133	247.13	127.09	2.75
3	2.80	0.97	2.91	1.94	241.07	124.03	2.70
15	12.40	0.97	12.12	1.616	226.04	116.52	2.72
15	9.10	0.97	8.83	1.177	205.09	106.04	2.65
15	7.10	0.97	7.03	0.937	189.23	98.11	2.68
60	18.00	0.97	17.50	0.583	164.70	85.85	2.50
60	11.30	0.95	10.90	0.363	136.30	71.65	2.73
30	4.50	0.95	4.27	0.285	121.13	64.06	3.03

Mittel: 2.72

Versuch 10.

$$\text{Reaktion: } [NO] = 250.0 \text{ } T = \frac{200}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[O_2] = 138.5 \text{ } T = \frac{102}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 3.02 mm (Reaktion mit äquivalenten Mengen).

Tabelle 12.

Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	200.0	102.0	—
15	8.8	0.85	7.48	0.997	192.5	98.26	2.75
15	8.4	0.80	6.72	0.896	178.3	91.16	3.09
15	6.6	0.75	4.95	0.660	166.65	85.32	2.80
15	5.6	0.75	4.20	0.560	157.50	80.75	2.80
30	9.1	0.75	6.82	0.455	146.47	75.24	2.82
30	7.0	0.75	5.25	0.350	134.40	69.20	2.82
30	5.8	0.75	4.35	0.290	124.80	64.40	2.88
45	7.4	0.75	5.55	0.246	114.90	59.45	3.13
45	6.0	0.75	4.50	0.200	104.85	54.42	3.33
45	3.6	0.75	2.70	0.120	97.65	50.82	2.41

Mittel: 2.88

Versuch 11.

$$\text{Reaktion: } [NO] = 276 \text{ } T = \frac{226}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[O_2] = 98 \text{ } T = \frac{72}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 2.98 mm (Reaktion mit starkem NO-Überschuss).

Tabelle 13.

Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	226.0	72.0	—
15	8.7	0.75	6.52	0.869	219.48	68.74	2.63
15	7.7	0.75	5.77	0.769	207.19	62.59	2.86
15	6.8	0.75	5.10	0.680	196.32	57.66	3.08
15	5.2	0.75	3.90	0.520	187.32	52.16	2.82
30	8.6	0.75	6.45	0.430	176.97	47.48	2.88
30	6.4	0.75	4.80	0.320	165.72	41.86	2.78
30	5.3	0.75	3.97	0.264/5	156.95	37.47	2.85
60	8.4	0.75	6.50	0.216	146.48	32.24	3.13
30	3.1	0.75	2.32	0.154	137.66	27.83	2.91
75	5.5	0.75	4.12	0.109	131.22	24.61	2.56

Mittel: 2.85

Versuch 12.

Reaktion: $[O_2] = 112$ $T = 0.81$ mm
 $[NO] = 212$ $T = 2.00$ „ } ohne Kompensation!

Gesamtdruck: 2.81 mm (Reaktion mit NO-Überschuss).

Tabelle 14.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10 ⁻²	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	[NO]	[O ₂]	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	200.00	81.00	—
10	4.5	0.97	4.4	0.880	195.6	78.80	2.82
10	4.5	0.97	4.3	0.860	186.9	74.45	3.30
15	5.0	0.97	4.85	0.646	177.75	69.87	2.93
15	4.1	0.97	3.98	0.530	168.92	65.46	2.92
30	5.9	0.97	5.72	0.381	159.2	60.61	2.56
90	13.2	0.97	12.80	0.284	140.7	51.35	2.79
60	6.0	0.97	5.82	0.194	122.08	42.04	3.11

Mittel: 2.92

Versuch 13.

Reaktion: $[O_2] = 136$ $T = \frac{101}{100}$ mm, comp.

$[NO] = 216$ $T = \frac{168}{100}$ mm.

Gesamtdruck: 1.68 mm (Reaktion mit etwas O₂-Überschuss).

Tabelle 15.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10 ⁻²	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	[NO]	[O ₂]	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	168.00	101.00	—
15	6.2	0.94	5.828	0.777	162.17	98.08	3.02
15	5.5	0.90	4.95	0.660	151.39	92.69	3.13
15	4.4	0.90	3.96	0.528	142.48	88.24	2.95
15	3.9	0.90	3.51	0.468	135.01	84.50	3.05
30	6.8	0.85	5.78	0.385	125.72	79.86	3.05
30	5.0	0.85	4.25	0.283	115.69	74.84	2.80
30	4.0	0.85	3.40	0.226	108.04	71.02	2.72
60	7.0	0.85	5.95	0.198	98.69	66.34	3.14
90	7.0	0.85	5.95	0.132	86.79	60.39	2.90
30	2.0	0.80	1.60	0.106	79.24	56.62	3.01

Mittel: 2.97

Versuch 14.

Reaktion: $[O_2] = 136 T = \frac{101}{100}$ mm, comp.

$[NO] = 211 T = \frac{163}{100}$ mm.

Gesamtdruck: 2.64 mm (Reaktion mit O_2 -Überschuss).

Tabelle 16.

Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	163.00	101.00	—
15	6.0	0.90	5.4	0.720	157.6	98.30	2.95
15	5.0	0.90	4.5	0.600	147.7	93.35	2.95
15	4.8	0.90	4.32	0.576	138.88	88.94	3.34
15	4.0	0.90	3.60	0.480	130.96	84.98	3.15
30	6.4	0.85	5.44	0.362	121.92	80.46	3.01
30	5.0	0.85	4.25	0.283	112.23	75.61	2.88
60	7.8	0.80	6.04	0.201	101.94	70.47	2.75
150	13.0	0.80	10.40	0.138	85.50	62.25	3.03
30	1.8	0.75	1.35	0.090	73.75	56.37	2.94

Mittel: 3.01

Versuch 15.

Reaktion: $[O_2] = 116 T = \frac{85}{100}$ mm, comp.

$[NO] = 184 T = \frac{134}{100}$ mm.

Gesamtdruck: 2.19 mm (Reaktion mit O_2 -Überschuss).

Tabelle 17.

F	Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	134.00	85.00	—
	15	3.2	0.90	2.88	0.384	131.12	83.56	2.69
	15	3.1	0.85	2.63	0.350	125.61	80.80	2.83
	30	5.8	0.80	4.64	0.309	118.34	77.17	2.85
	15	2.5	0.80	2.00	0.266	111.70	73.85	2.89
	15	2.5	0.80	2.00	0.266	107.70	71.85	3.20
+++	15	2.2	0.80	1.76	0.234/5	103.94	69.97	3.08
	15	2.0	0.80	1.60	0.213	100.58	68.29	3.09

Mittel: 2.94

Versuch 16.

Reaktion: $[NO] = 188 \text{ } T = \frac{140}{100} \text{ mm, comp.}$

$[O_2] = 104 \text{ } T = \frac{76}{100} \text{ mm.}$

Gesamtdruck: 2.16 mm (Reaktion mit äquivalenten Mengen).

Tabelle 18.

F	Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	140.00	76.00	—
+	15	3.8	0.75	2.85	3.80	137.15	74.6	2.70
	15	3.5	0.75	2.62	3.50	131.70	71.8	2.82
	15	3.2	0.75	2.40	3.20	126.70	69.3	2.88
	15	3.0	0.75	2.25	3.00	122.01	67.0	2.94
	15	2.8	0.75	2.12	2.70	117.74	64.87	3.00
	15	2.6	0.75	1.95	2.60	113.80	62.90	3.17
	15	2.4	0.75	1.80	2.40	110.02	61.00	3.24
	15	2.2	0.75	1.65	2.20	106.60	59.30	3.54
+	15	2.0	0.75	1.50	2.00	103.40	57.70	3.23
	15	1.8	0.75	1.35	1.80	100.60	56.27	3.16
	15	1.6	0.75	1.20	1.60	98.02	55.00	3.02
	15	1.5	0.75	1.125	1.50	95.70	53.83	3.06

Mittel: 3.06

Versuch 17.

Reaktion: $[NO] = 178.0 \text{ } T = \frac{132}{100} \text{ mm, comp.}$

$[O_2] = 96.60 \text{ } T = \frac{70}{100} \text{ mm.}$

Gesamtdruck: 2.02 mm (Reaktion mit etwas O_2 -Überschuss).

Tabelle 19.

Δt	$\frac{\Delta p}{\text{in } T}$	f	$\frac{\Delta p}{\text{in mm} \cdot 10^{-2}}$	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	132.00	70.00	—
15	3.7	0.75	2.77	0.370	129.27	68.61	3.24
15	3.0	0.75	2.25	0.300	124.30	66.10	2.94
30	5.0	0.75	3.75	0.250	118.30	63.10	2.84
60	8.5	0.75	6.37	0.212	108.18	58.04	3.12
75	6.7	0.75	5.02	0.134	96.79	52.35	2.73
60	4.8	0.75	3.60	0.120	88.17	48.04	3.21
75	4.7	0.75	3.52	0.0939	81.05	44.48	3.19

Mittel: 3.03

Versuch 18.

Reaktion: $[NO_2] = 1.52$ mm, comp.

$$[NO] = 350 \text{ } T = \frac{315}{100} \text{ comp.}$$

$$[O_2] = 180 \text{ } T = \frac{150}{100} \text{ comp.}$$

Gesamtdruck: 6.17 mm (Reaktion mit starkem NO_2 -Überschuss).

Tabelle 20.

F'	Δt	Δp in T	f	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	Δp_{kor}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	152.00	$3.042 \cdot 10^{-2}$	—	—	315.00	150.00	—
	3	7.6	0.85	6.46	164.92	$3.580 \cdot 10^{-2}$	6.19	4.12	308.81	146.90	2.92
	3	7.3	0.80	5.84	176.60	$4.106 \cdot 10^{-2}$	5.58	3.72	297.04	141.02	3.00
	3	7.0	0.80	5.60	187.80	$4.644 \cdot 10^{-2}$	5.33	3.55	286.13	135.56	3.23
	3	6.5	0.80	5.20	198.20	$5.172 \cdot 10^{-2}$	4.94	3.26	275.86	130.43	3.32
+++	3	6.0	0.75	4.50	207.20	$5.653 \cdot 10^{-2}$	4.29	2.87	266.66	125.83	3.15
	3	5.5	0.75	4.12	215.40	$6.110 \cdot 10^{-2}$	3.89	2.69	258.51	121.75	3.18
	3	5.0	0.75	3.75	222.94	$6.544 \cdot 10^{-2}$	3.52	2.34	251.10	118.05	3.15
+++	3	4.6	0.75	3.45	229.84	$6.954 \cdot 10^{-2}$	3.25	2.16	244.33	114.66	3.15
	3	4.2	0.75	3.15	246.14	$7.342 \cdot 10^{-2}$	2.95	1.96	238.13	111.56	3.11
	3	4.0	0.75	3.00	242.14	$7.719 \cdot 10^{-2}$	2.81	1.87	232.37	108.68	3.18
	5	6.4	0.75	4.80	236.94	$8.029 \cdot 10^{-2}$	4.64	1.85	224.9	104.90	3.49'
+++	5	6.0	0.75	4.50	251.44	$8.323 \cdot 10^{-2}$	4.35	1.76	215.9	100.5	3.75'
	5	5.3	0.75	3.98	255.42	$8.588 \cdot 10^{-2}$	3.85	1.54	207.7	96.4	3.67'
	5	4.2	0.75	3.15	258.57	$8.803 \cdot 10^{-2}$	3.04	1.21	200.8	92.9	3.22
	5	3.8	0.75	2.85	261.42	$9.002 \cdot 10^{-2}$	2.75	1.10	195.0	90.07	3.21
	5	3.0	0.75	2.25	263.67	$9.163 \cdot 10^{-2}$	2.17	0.870	190.1	87.7	2.75'
++	10	5.7	0.75	4.28	272.23	$9.757 \cdot 10^{-2}$	3.98	0.796	183.97	84.5	2.78'
	10	5.3	0.75	3.98	280.19	$1.035 \cdot 10^{-1}$	3.68	0.736	176.31	80.7	2.95

Mittel: 3.17

Versuch 19.

Reaktion: $[NO_2] = 1.80$ mm, comp.

$$[NO] = \frac{2.05}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[O_2] = \frac{1.05}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 4.90 mm (Reaktion mit NO_2 -Überschuss).

Tabelle 21.

P	Δt	Δp in T	f	Δp in $\text{mm} \cdot 10^{-2}$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	Δp_{kor}	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	$[NO_2]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	180.00	$4.265 \cdot 10^{-2}$	—	—	205.00	105.00	—
	5	4.5	0.75	3.37	186.74	$4.592 \cdot 10^{-2}$	3.21	1.284	201.79	103.39	3.06
	5	4.1	0.75	3.08	192.90	$4.900 \cdot 10^{-2}$	2.93	1.172	195.65	100.37	3.06
	5	3.6	0.75	2.70	198.30	$5.177 \cdot 10^{-2}$	2.56	1.024	190.16	97.58	2.90
+++	5	3.4	0.75	2.55	203.40	$5.447 \cdot 10^{-2}$	2.42	0.968	185.18	95.09	2.98
	10	6.0	0.75	4.50	212.40	$5.940 \cdot 10^{-2}$	4.25	0.850	178.51	91.75	2.93
	5	2.9	0.75	2.175	216.75	$6.185 \cdot 10^{-2}$	2.05	0.820	172.21	88.60	3.13
+++	5	2.5	0.75	1.875	220.50	$6.401 \cdot 10^{-2}$	1.767	0.706	168.39	86.69	2.87
	5	2.3	0.75	1.725	223.95	$6.603 \cdot 10^{-2}$	1.624	0.649	165.00	85.00	2.81
+++	5	2.1	0.75	1.575	227.10	$6.790 \cdot 10^{-2}$	1.482	0.592	161.90	83.45	2.71
	50	19.00	0.75	14.250	255.60	$8.600 \cdot 10^{-2}$	13.345	0.533	147.07	76.03	3.25

Mittel: 2.97

Versuch 20.

Reaktion: $[NO_2] = 1.07$ mm, comp.

$$[NO] = \frac{2.04}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[O_2] = \frac{96}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 4.07 mm (Reaktion mit geringem NO -Überschuss, starker NO_2 -Überschuss).

Tabelle 22.

Δt	Δp in T	f	Δp in $\text{mm} \cdot 10^{-2}$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	Δp_{kor}	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	107.00	$1.5108 \cdot 10^{-2}$	—	—	204.00	96.00	—
15	10.8	0.75	8.1	123.20	$1.999 \cdot 10^{-2}$	7.9	1.052	196.1	92.05	2.97
15	8.7	0.75	6.52	136.24	$2.444 \cdot 10^{-2}$	6.3	0.840	181.9	84.95	2.98
30	13.0	0.75	9.75	155.74	$3.193 \cdot 10^{-2}$	9.376	0.625	166.2	77.11	2.93
30	9.2	0.75	6.90	169.54	$3.784 \cdot 10^{-2}$	6.61	0.440	150.2	69.11	2.82
30	7.0	0.75	5.25	180.04	$4.268 \cdot 10^{-2}$	5.01	0.330	138.6	63.30	2.76
45	7.8	0.75	5.85	191.74	$4.840 \cdot 10^{-2}$	5.57	0.247	128.04	58.01	2.60
45	7.2	0.75	5.40	202.54	$5.401 \cdot 10^{-2}$	5.12	0.227	117.35	52.67	3.15

Mittel: 2.89

V. Erörterung der Versuchsergebnisse.

1. Die Versuche 1 bis 20 zeigen eindeutig, dass auch bei kleinen VO - und O_2 -Konzentrationen die Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ mit aller Genauigkeit dem Gesetz der dritten Ordnung folgt:

$$\frac{d_x}{d_t} = k \cdot p \cdot [\text{O}_2] \cdot p^2[\text{NO}].$$

2. Die Konstanten eines und desselben Versuchs zeigen gute Übereinstimmung. Nur in wenigen Fällen, wie z. B. in Versuch 18 (Tabelle 20) zeigen einige mit ' bezeichnete Konstanten stärkere Abweichungen. Hier hatte die Membran kleine Hemmungen, die sich aber nachher wieder auslösen, was in den Konstanten jeweilig zum Ausdruck kommt. Der Mittelwert wird also nicht sonderlich beeinflusst.

3. Die Absolutbeträge der Mittelwerte der Konstanten von Versuch 1 bis 20 schwanken in den Grenzen 2.8 und $3.3 \cdot 10^4$.

Die Umrechnung unserer Konstanten — die auf 1 mm Quecksilber als Konzentrationseinheit berechnet ist — auf 1 mm Bromnaphthalin als Konzentrationseinheit, wie sie BODENSTEIN angegeben hat, ergibt gute Übereinstimmung.

BODENSTEIN findet im Mittel für $k \cdot 10^5$ bei 0° 8.9 , bei 30° 5.27 , bei 60° 3.71 , bei 90° 2.54 . Dies ergibt für 21°C ungefähr $6.5 \cdot 10^5$.

Das Mittel aus 20 Versuchen genommen ergibt bei uns

$$2.998 \cdot 1.8 \cdot 1.09 \cdot 10^5 = 5.9 \cdot 10^5.$$

Nehmen wir die obere Grenze, so ergibt sich $6.45 \cdot 10^5$. Die höheren Konstantenwerte sind also in bester Übereinstimmung mit dem von BODENSTEIN gefundenen Wert. Der Mittelwert liegt noch innerhalb der Fehlergrenze.

4. Die Umsetzung verläuft, wie zu erwarten war, trimolekular, auch bei sehr weiten Änderungen der Konzentrationen von NO und O_2 .

Es ist im allgemeinen darauf verzichtet worden, die Konzentrationen von NO und O_2 allzusehr zu variieren, da — wie schon oben erwähnt — in Druckgebieten gearbeitet wurde, in denen die Empfindlichkeit der Membran voll zur Geltung kam und so der Reaktionsverlauf möglichst einwandfrei beobachtet werden konnte.

Besonders für die Magnetfeldversuche wurde dagegen die NO_2 -Konzentration weitgehend variiert; aber auch hier verläuft die Umsetzung absolut unabhängig von der jeweiligen NO_2 -Konzentration.

5. Die Reaktionen wurden im allgemeinen verfolgt, solange wie in mässig grossen Zeiten noch erkennbare Druckabnahmen eintraten.

Der Gesamtdruck wurde in engen Grenzen bis herunter zu 1 mm geändert, so dass also die Verhältnisse von 6 bis 1 mm genau studiert wurden.

Einzelne Reaktionen wurden bis zum vollständigen Abreagieren verfolgt. Dabei stellte sich der Endpunkt der Reaktionen scheinbar bei 90 bis 92% Umsatz ein. Hier kam eine gewisse Fehlerquelle zur Geltung dadurch, dass die Zimmertemperatur in Tagen Schwankungen bis zu 4° aufwies. Die Versuche mit NO_2 -Überschuss zeigen, dass dieses nicht hemmend wirkt.

Der Temperatureinfluss wurde dadurch ausgeschaltet, dass die Endablesung möglichst bei derselben Temperatur vorgenommen wurde wie zu Beginn der Reaktion.

6. Die Versuche im Magnetfeld zeigen keine Abweichung des Reaktionsverlaufs. Im Magnetfeld konnte nur solange die reine Reaktion verfolgt werden, als keine thermische Einwirkung (siehe oben) zu beobachten war. Bei starkem Feld über längere Zeiten wurde trotz bester Kühlung der Reaktionsverlauf beeinträchtigt. Deshalb konnte eine Reaktion nicht zu Ende geführt werden, doch zeigen die angeführten Versuche eindeutig, dass bei einer Feldstärke bis 16000 Gauss und Drucken zwischen 6 und 1 mm keine Abweichung von der normalen Druckänderung eintritt, die grösser ist als 0.8%.

Nur nach peinlichster Ausschaltung aller Fehlerquellen konnten die Magnetfeldversuche rein erhalten werden. Dann war kein KUNDT-Effekt, weder bei NO , noch O_2 , NO_2 oder während der Reaktion festzustellen, ebenso trat kein Mischungseffekt ein. Es war gleichgültig, ob die Gase sich im homogenen Feld mischten, ob NO oder O_2 zuerst eingelassen wurde oder erst gegen Ende der Reaktion — etwa über längere Zeit — das Feld angestellt wurde.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch Gewährung von Mitteln von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht, der wir dafür zu herzlichem Dank verpflichtet sind.

Berlin, Physikal.-chem. Institut d. Universität.

Bemerkung über Gitterdimensionen und Phasenbereich der magnetkiesartigen Stoffe Fe_xSb_y .

Von

Ivar Oftedal.

(Eingegangen am 13. 5. 29.)

Eine ältere vom Verfasser ausgeführte Messung der Gitterkonstanten eines Gliedes der ϵ -Phase im System Eisen—Antimon wird, indem inzwischen von anderer Seite her ein abweichendes Ergebnis veröffentlicht worden ist, an einem neu hergestellten Präparat wiederholt. Das alte Ergebnis wird hierdurch bestätigt. Eine Erklärung der somit nicht beseitigten Abweichungen wird versucht.

Verfasser hat in einer früheren Arbeit¹⁾ Kristallstruktur und Gitterdimensionen zweier Glieder der magnetkiesartigen Phase (ϵ -Phase) des Systems Eisen—Antimon bestimmt, und zwar lagen die beiden Glieder an je einer Grenze des Phasenbereichs. Hierdurch wurde nachgewiesen, dass das eisenreichere Glied die grössere Elementarzelle besitzt. Die genauen Daten wurden nach Präzisionsmessungen angegeben. Die beiden Glieder wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Wasserstoffstrom in den Verhältnissen $Fe_1:Sb_1$ bzw. $Fe_3:Sb_2$ dargestellt.

Soeben erschien eine Arbeit von GUNNAR HÄGG²⁾, die sich unter anderem auch mit dieser Phase beschäftigt. HÄGG hat ebenfalls Glieder an den beiden Grenzen des Phasenbereichs röntgenographisch untersucht. Er findet für die Gitterdimensionen des eisenärmeren Gliedes volle Übereinstimmung mit meinen Daten:

	c	a	$\frac{c}{a}$
OFTEDAL, loc. cit. . . .	5.130 Å	4.064 Å	1.262
HÄGG, loc. cit.	5.127 Å	4.066 Å	1.261

¹⁾ Über einige Kristallstrukturen vom Typus $NiAs$ (Z. physikal. Chem. **128**, 135ff. 1927). ²⁾ X-Ray Studies on the Binary Systems of Iron with Nitrogen,

Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth. Nova acta regiae societatis scientiarum upsaliensis, Ser. IV, Vol. 7, Nr. 1. 1929.

Betreffs des eisenreicheren Gliedes finden sich aber beträchtliche Abweichungen zwischen den beiden Bestimmungen:

	c	a	$\frac{c}{a}$
OPTEDAL, loc. cit. . . .	5.168 Å	4.123 Å	1.253
HÄGG, loc. cit.	5.145 Å	4.106 Å	1.253

Diese Abweichungen, die viel grösser als die möglichen Messungsfehler sind, haben HÄGG zur folgenden Bemerkung veranlasst (loc. cit. S. 77): „The present values must, however, be considered as more accurate, as they are mean of five measurements all of which agree very well.“ Hieraus könnte leicht der Schluss gezogen werden, dass meine Messungen in beträchtlichem Masse ungenau seien, bzw. dass ich viel zu enge Fehlergrenzen angegeben hätte. Die von mir angegebenen Fehlergrenzen (± 0.004 Å bzw. ± 0.003 Å) sind aber auf Grundlage meiner Tabelle 10 (loc. cit., S. 144) als wahrscheinlich Maximalwerte abgeschätzt, und es ist völlig ausgeschlossen, dass sie wesentlich zu eng angegeben sind. Im ungünstigsten Falle wären sie vielleicht mit einer Einheit der dritten Stelle zu erhöhen. Die betreffende Aufnahme enthält ja, wie bei allen Präzisionsmessungen auf diesem Institut, als Referenzlinien die Reflexe einer beigemischten Standardsubstanz (in diesem Falle Steinsalz), so dass grössere Messungsfehler — sogar bei ungenauer Kenntnis des Kameradurchmessers — unmöglich sind. Zur Kontrolle habe ich jetzt die Aufnahme neu ausgemessen und volle Übereinstimmung mit meinen alten Daten gefunden.

Zwecks noch weiterer Sicherstellung meiner Ergebnisse hatte Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT die grosse Liebenswürdigkeit, die Darstellung einer neuen Probe des betreffenden Stoffes sowie Pulveraufnahmen derselben zu veranlassen. Das Präparat wurde von Herr cand. H. HARALDSEN im hiesigen Institut in der folgenden Weise dargestellt. Eingewogen: 0.206 g Eisen (Ferrum pulveratum alcoholicum pro analysi, Merck) und 0.300 g Antimon (Kahlbaum). Diese Menge (dem Verhältnis Fe_3Sb_2 entsprechend) wurden im Hochvakuum zusammen geschmolzen und der gebildete Regulus durch sofortiges Eintauchen des benutzten Quarzrohrs in kaltes Wasser abgeschreckt. Der Regulus wog 0.470 g. Das Vakuum wurde benutzt, um einen eventuellen Einfluss der früher angewandten Wasserstoffatmosphäre aus-

zuschliessen. Die Aufnahmen — eine mit und eine ohne Steinsalz — wurden mit Eisenstrahlung hergestellt. Aus der letzteren Aufnahme war wiederum sogleich ersichtlich, dass der Strukturtypus $NiAs$ vorliegt; die erstere wurde genau ausgemessen und berechnet, die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle verzeichnet. Der untersuchte Stoff ist hier mit Fe_xSb_y bezeichnet, indem die genaue Zusammensetzung nicht als bekannt angesehen werden darf. In den Aufnahmen waren aber keine fremden Linien sichtbar. Der angegebene Kameradurchmesser ist ein früher mit Steinsalz bestimmter Durchschnittswert für die betreffende Kamera; er diente nur zur Berechnung der rohen Glanzwinkel φ' . Das benutzte Berechnungsverfahren dürfte im übrigen aus der Tabelle selbst deutlich hervorgehen.

$Fe_xSb_y + \text{Steinsalz.}$

Eisenstrahlung. $\lambda_\alpha = 1.934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.45 mm.

Nur gut messbare Linien sind berücksichtigt.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	Steinsalz		φ korr.	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.
			hkl	φ theor.				
s	39.1	19.52	—	—	19.27	101	0.1089	0.1085
m +	40.8	20.36	200	20.10				
m	55.8	27.85	—	—	27.55	102	0.2139	0.2138
m +	58.9	29.40	220	29.08				
s	70.7	35.29	—	—	34.99	201	0.3287	0.3287
m	73.8	36.83	222	36.53				
s +	78.0	38.93	—	—	38.62	103	0.3896	0.3893
s +	87.7	43.77	400	43.42				
s +	89.2	44.52	420 β	44.23				
m	96.4	48.11	—	—	47.79	211	0.5485	0.5489
st	101.3	50.56	420	50.21				
m +	108.9	54.35	—	—	54.03	212	0.6550	0.6542
st	115.5	57.65	422	57.33				

$$\sin^2 \varphi = 0.0734 (h^2 + hk + k^2) + 0.0351 l^2.$$

$$c = 5.163 \text{ \AA} \pm 0.005, \quad a = 4.122 \text{ \AA} \pm 0.003, \quad \frac{c}{a} = 1.252.$$

Die resultierenden Gitterdimensionen bestätigen, wie man sieht, vollständig meine früheren Ergebnisse; die Fehlergrenzen entsprechender Grössen überschneiden einander. Dass hier eine grössere Zelle als die von HÄGG gefundene vorliegt, steht somit ausser Zweifel.

Da kein Grund vorliegt, die Richtigkeit der Messungen HÄGG zu bezweifeln, muss man annehmen, dass die erwähnten Abweichungen reeller Art sind. Der von mir untersuchte Stoff liegt offenbar ausserhalb des von HÄGG angegebenen Phasenbereichs, und zwar in dem eisenreicheren Gebiet. Demnach hätten wir hier die Phase bis zu einem Eisenreichtum verfolgen können, den HÄGG nicht als möglich ansieht. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in den verschiedenen Darstellungsweisen. Hier wurden die Stoffe in kleinen Mengen dargestellt und sofort schnell abgekühlt. Bei der grösseren von HÄGG benutzten Apparatur ist die Abkühlung wahrscheinlich viel langsamer erfolgt, wodurch eine teilweise Entmischung der bei höherer Temperatur beständigen eisenreicheren Glieder stattgefunden haben könnte.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

Mai 1929.

Der Interferenzeffekt der Flüssigkeitsoberflächenstörung und die Oberflächenspannung.

Von

Z. W. Wolkowa und W. S. Titow.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 29.)

Es ist der Einfluss solcher anorganischen Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, auf den Interferenzeffekt in den über eine gestörte Flüssigkeitsoberfläche gehenden Strahlen untersucht worden. Der Zusatz dieser Stoffe zum Wasser macht den Interferenzeffekt stabiler und dauernder, dabei sind die Konzentrationen der gelösten Stoffe und die Ablenkungen der Strahlen miteinander linear verbunden. Diese Ergebnisse können durch die Hypothese der Teilchenschicht, welche auf einer gewissen Höhe von der gestörten Flüssigkeitsoberfläche entsteht, erklärt werden.

1. Einleitung.

Unlängst hat einer von uns folgendes Interferenzphänomen¹⁾ gefunden. Wenn ein paralleles Lichtbüschel des Kollimators durch die Küvette dringt, in welcher die freie Oberfläche einer Flüssigkeit dem Niveau seiner Achse nahe liegt, so kann man nach einer Oberflächenstörung in der Brennebene des Fernrohrs zwei Streifensysteme beobachten, die von dem auf dem Fadenkreuz abgebildeten Kollimatorspalt nach oben und nach unten abgelenkt sind. Beide Streifensysteme verschwinden unter Annäherung an das nicht abgelenkte Spaltbild in 1 bis 3 Minuten und man kann sie durch Wiederholung der Oberflächenstörung von neuem hervorrufen. Die maximalen Abweichungen der Strahlen nach oben Z und nach unten Z' hängen von der Art der Störung ab, immer ist jedoch $Z > Z'$. Die Existenzdauer der Streifen ist bei verschiedenen Flüssigkeiten (Benzol, Äther, Alkohol, Wasser) verschieden, besonders stabil ist das Bild bei den Versuchen mit Benzol. Für die Untersuchung der Natur der Streifen kann man einen auf einer Mikrometerschraube befestigten Schirm anwenden, dessen Höhe verstellt werden kann. In der Höhe $H' = 2.8 \text{ mm}$ über

¹⁾ Z. WOLKOWA, Z. Physik 53, 708. 1929. Z. W. WOLKOWA, LIEBKNECHT-Institut-Berichte, Physikal.-Math. Serie Nr. 4. 1929 (russisch).

der Flüssigkeitsoberfläche (Benzol) wird der erste Streifen von den nach oben abgelenkten Streifen überdeckt, dabei wird die Streifung des oberen Bildes zerstört und die Abweichungen der Strahlen nach oben verkleinern sich mit der Zeit wie früher, aber der erste Streifen bleibt überdeckt. Auf der Höhe $H = 3.5$ mm wird das ganze obere Bild überdeckt. Auf der Höhe $H'' = 3.9$ mm verschwindet der erste untere Streifen, und bei einer Höhe von 4.3 mm bleibt nur die Abbildung des unabgelenkten Spaltes übrig. Die Höhen H' und H bleiben im Laufe der Streifenabnahme fast unverändert. Also kann man schliessen, dass diese Streifen Interferenzstreifen sind, analog den Streifen, welche Gouy¹⁾ mit Hilfe der Salzdifffusion erhalten hat, wir müssen aber in diesem Falle die Existenz von zwei Flächen der maximalen Gradienten der Brechungsexponenten annehmen, wo diese Gradienten entgegengesetzt gerichtet sind. Dabei können wir folgende Voraussetzung machen: bei der Störung der Flüssigkeitsoberfläche wird auf einer gewissen Höhe H über dieser Oberfläche eine Schicht kondensierter Teilchen gebildet. Diese Teilchen diffundieren nach oben und nach unten zur Flüssigkeitsoberfläche. Die maximalen Abweichungen der Strahlen nach oben (Z) wurden nach GAUSS'scher Methode gemessen, wobei die Entfernung zwischen Spiegel und Skala 300 cm betrug. Die Untersuchung der Veränderung der Z -Werte und in Z -Werte in Abhängigkeit von der Zeit hat die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und der Dimensionen der vermuteten Teilchen ermöglicht.

In dieser Arbeit wünschen wir uns klar zu machen, ob irgendeine Beziehung zwischen der oben beschriebenen Erscheinung und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, welche die oben genannte Teilchenschicht gebildet hat, existiere. Wir haben Wasserlösungen solcher anorganischer Stoffe genommen, welche in einem gewissen Konzentrationsintervalle ξ die Oberflächenspannung des reinen Wassers σ_0 nach einem einfachen Gesetz

$$\sigma = \sigma_0 + m \xi$$

verändern, wo m eine positive, von der Art der gelösten Stoffe abhängende Grösse und σ die Oberflächenspannung der Lösung sind. Wir untersuchten ausführlich die Wasserlösungen von CaCl_2 , MgCl_2 , LiCl , NaOH und KOH .

¹⁾ GOUY, C. r. 95, 307. 1880.

2. Der Einfluss der im Wasser gelösten Stoffe auf die Grösse Z .

Wir benutzten für die Messungen der Abweichungen Z dieselbe Methode und denselben Apparat, die in der oben erwähnten Arbeit beschrieben worden waren. Die Küvette, in die wir die untersuchten Flüssigkeiten unterbrachten, war auch dieselbe. Die Erzeugung der Interferenzstreifen gelang mit reinem Wasser nicht so leicht wie mit Benzol: 1. Nicht jede Störung gab ein klares Streifenbild im Fernrohre. 2. Die entstandenen Streifen gelang es nur, während einer kurzen Zeit

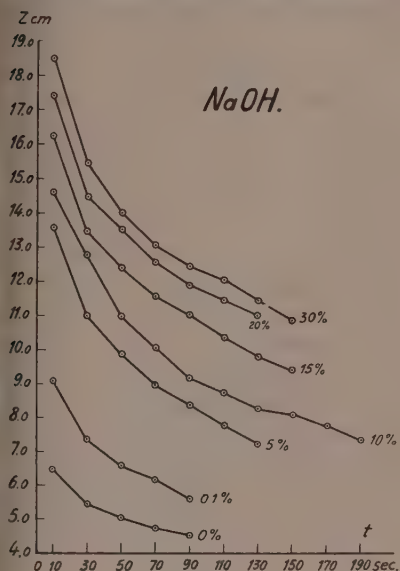


Fig. 1.

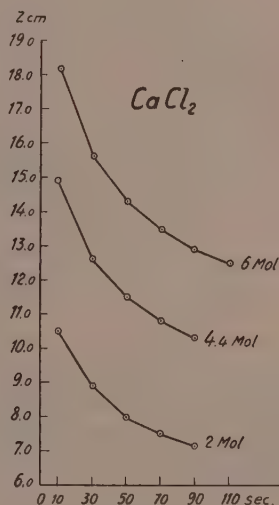


Fig. 2.

zu beobachten, oft verwischten sich die Streifen schon 20 Sekunden nach der Flüssigkeitsberuhigung. Der Zusatz der bei uns in dieser Arbeit untersuchten Stoffe zum Wasser erhöht stets die Wahrscheinlichkeit der Interferenzstreifenbildung, die Abnahme der Streifen wird langsamer und die Strahlenabweichungen Z werden ceteris paribus vergrößert.

Die neun oberen Kurven auf der Fig. 1 stellen die auf der Skala abgelesenen Grössen Z für die NaOH -Lösungen von verschiedenen, in Prozenten ausgedrückten Konzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit dar. Die letzte Kurve bezieht sich auf Wasser. Alle Kurven waren bei $T = 23^\circ$ bis 25°C erhalten. Die auf der Fig. 2 dargestellten

Kurven beziehen sich auf CaCl_2 -Lösungen von verschiedenen in Mol ausgedrückten Konzentrationen. Die Abnahme der Grössen Z ist schneller in diesem Falle und die Kurven sind darum früher abgerissen. Die auf den Kurven beider Figuren bezeichneten Punkte wurden als Mittelwerte aus den drei oder vier aufeinander folgenden Beobachtungs-

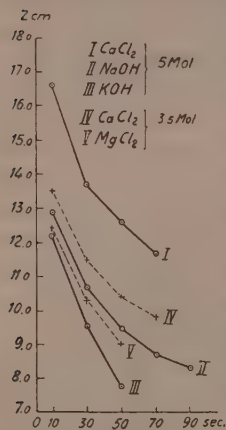


Fig. 3.

Auf Fig. 3 sind die drei Kurven Z, t für die CaCl_2 -, NaOH - und KOH -Lösungen bei den Konzentrationen $\xi = 5$ Mol und die zwei Kurven für die CaCl_2 - und MgCl_2 -Lösungen bei $\xi = 3.5$ Mol dargestellt. Diese Kurven zeigen, dass verschiedene gelöste Stoffe auch verschiedenen Einfluss auf die Abnahme der Grössen Z erweisen.

3. Die Kurven $Z = f(\xi)$ bei $t = \text{const.}$

Aus dem vorhergehenden Abschnitt können wir schliessen, dass die Grössen Z für jeden gelösten Stoff als Funktionen der Zeit und der Konzentrationswerte dargestellt werden können. Die Kurven der Fig. 4 stellen die Funktion Z bei $t = \text{const.}$ dar. Um solche Funktionen zu erhalten, müssen wir die Z -Werte bei verschiedenen t -Werten und Konzentrationen ξ auf der vertikalen Achse auftragen und die Punkte mit ein und demselben t -Wert, aber mit verschiedenen auf der horizontalen Achse markierten Konzentrationen miteinander verbinden. Die beobachteten Punkte fallen mit der in Fig. 4 aufgetragenen Geraden sehr genau zusammen. Die Winkelkoeffizienten dieser Geraden wurden nach der Gleichung

$$b = \frac{2}{n(n-1)} \sum \frac{Z_j - Z_i}{\xi_j - \xi_i}$$

berechnet, wo j und i die Nummern der Z -Ablesungen und n die Zahl der beobachteten Punkte sind. Der andere Koeffizient der Geraden wird nach der Gleichung

$$a = \frac{1}{n} \left[\sum Z_j - b \sum \xi_i \right]$$

berechnet.

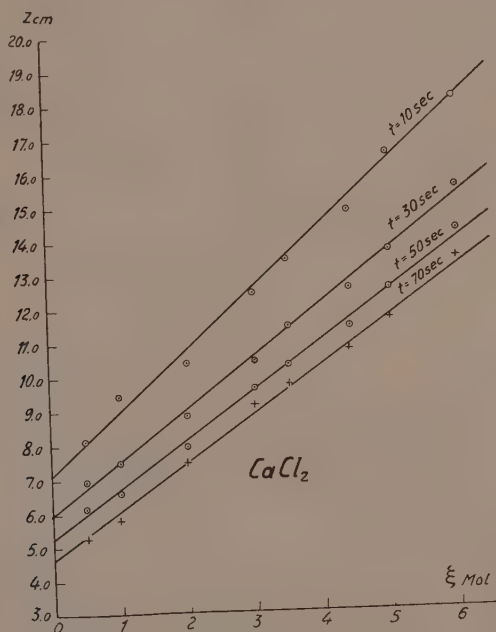


Fig. 4.

So haben wir die vier folgenden Gleichungen für die auf Fig. 4 aufgetragenen Geraden erhalten:

$$\left. \begin{aligned} Z_{t=10} &= 7.09 (1 + 0.26 \xi) \\ Z_{t=30} &= 6.00 (1 + 0.26 \xi) \\ Z_{t=50} &= 5.28 (1 + 0.28 \xi) \\ Z_{t=70} &= 4.65 (1 + 0.31 \xi) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Für die zweite Serie der Versuche mit $CaCl_2$ -Lösungen erhielten wir ganz analog folgende vier Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} Z_{t=10} &= 7.28 (1 + 0.25 \xi) \\ Z_{t=30} &= 5.98 (1 + 0.26 \xi) \\ Z_{t=50} &= 5.23 (1 + 0.27 \xi) \\ Z_{t=70} &= 4.71 (1 + 0.30 \xi) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Die Gleichungen der Geraden für die $MgCl_2$ -Lösungen sind:

$$\left. \begin{aligned} Z_{t=10} &= 9.32 (1 + 0.095 \xi) \\ Z_{t=30} &= 7.33 (1 + 0.115 \xi) \\ Z_{t=50} &= 6.52 (1 + 0.111 \xi) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Die Gleichungen der Geraden für $LiCl$ -Lösungen sind:

$$\left. \begin{aligned} Z_{t=10} &= 8.36 (1 + 0.084 \xi) \\ Z_{t=30} &= 6.51 (1 + 0.090 \xi) \\ Z_{t=50} &= 5.69 (1 + 0.093 \xi) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die Gleichungen der Geraden für $NaOH$ -Lösungen sind:

$$\left. \begin{aligned} Z_{t=10} &= 9.88 (1 + 0.064 \xi) \\ Z_{t=30} &= 7.90 (1 + 0.069 \xi) \\ Z_{t=50} &= 6.69 (1 + 0.082 \xi) \\ Z_{t=70} &= 6.14 (1 + 0.083 \xi) \\ Z_{t=90} &= 5.69 (1 + 0.091 \xi) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die Gleichungen der Geraden für KOH -Lösungen sind:

$$\left. \begin{aligned} Z_{t=10} &= 9.63 (1 + 0.051 \xi) \\ Z_{t=30} &= 7.47 (1 + 0.063 \xi) \\ Z_{t=50} &= 6.07 (1 + 0.063 \xi) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

4. Der Einfluss der gelösten Stoffe auf die Größen B .

Auf der Fig. 5 sind die Kurven $(\ln Z, t)$ für die $NaOH$ -Lösungen von den Konzentrationen 30, 20, 15 und 10% dargestellt. Wir sehen, dass sie ein Intervall der Geradlinigkeit haben, wie es früher¹⁾ für Benzol, Äther und Alkohol erhalten worden war. Wir bezeichnen den Tangens des Neigungswinkels dieser Geraden durch B

$$B = \frac{\ln Z_2 - \ln Z_1}{t_2 - t_1}.$$

Die Abweichungen der für die Lösungen verschiedener Konzentrationen berechneten B -Werte (0.0024, 0.0021, 0.0026, 0.0021) vom Mittelwert (0.0023) liegen unter dem maximal möglichen Fehler.

¹⁾ Z. WOLKOWA, loc. cit.

Deshalb können wir daraus schliessen, dass der Zusatz des Natriumhydroxyds keinen Einfluss auf die B -Werte erweisen kann, und dass diese Grössen B für die NaOH -Lösungen einander und dem B -Werte für das reine Wasser gleich sind.

Die Fig. 6 bezieht sich auf die CaCl_2 -Lösungen von den Konzentrationen $\xi = 6$ Mol, 4.4 Mol und 2 Mol.

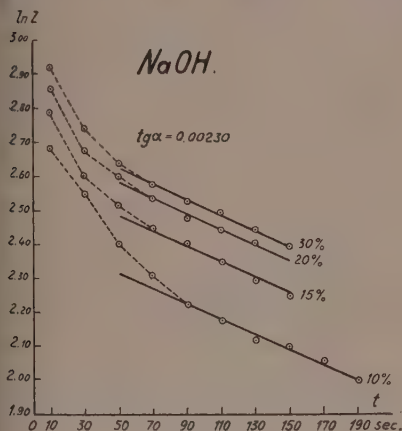


Fig. 5.

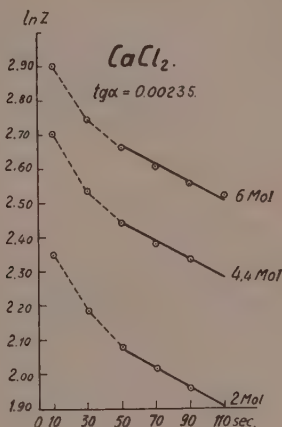


Fig. 6.

Die Abweichungen der B -Werte vom Mittelwerte liegen auch in diesem Falle unter dem maximal möglichen Fehler. Die B -Mittelwerte für die CaCl_2 -Lösungen (0.00235) und NaOH -Lösungen (0.0023) stimmen fast überein. Wir können also sagen, dass der B -Wert von den Konzentrationen und den Arten der gelösten Stoffe unabhängig ist und mit dem B -Wert für das reine Wasser zusammenfällt.

5. Der Einfluss der gelösten Stoffe auf die Zahl der nach Oberflächenstörung entstandenen kondensierten Teilchen.

Wenn wir annehmen, dass der Interferenzeffekt der Flüssigkeitsoberflächenstörung durch eine auf der Höhe H über der Flüssigkeitsoberfläche entstandene Schicht kondensierter Teilchen, die nach oben und nach unten diffundieren, zu erklären ist, so können wir folgende Gleichung schreiben¹⁾:

$$B = \frac{(2p' + 1)^2}{4H^2} \pi^2 k. \quad (7)$$

¹⁾ Z. WOLKOWA, loc. cit.

Nun seien folgende Bezeichnungen eingeführt: p' eine gewisse, vom gewählten Zeitintervall abhängende Zahl, k der Teilchendiffusionskoeffizient und H die Entfernung zwischen der Horizontalfläche, wo der Teilchenkonzentrationsgradient gleich Null ist und der Flüssigkeitsoberfläche. Die Grössen H sind für verschiedene Lösungen und Konzentrationen einander fast gleich. Deshalb können die Teilchendiffusionskoeffizienten und schliesslich auch ihre Dimensionen als einander gleich angenommen werden. Wenn wir annehmen, dass der Gradient der Konzentration dem Gradienten des Brechungsexponenten¹⁾ und schliesslich also den Grössen Z direkt proportional ist, so können wir folgende Gleichungen schreiben²⁾:

$$\left. \begin{aligned} Z &= a \cdot \max. \text{Grad } c \\ Z &= \frac{2}{H} a c_0 f(t). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

wo wir mit a den Proportionalitätsfaktor, der von der Art der Teilchen abhängig ist, und mit c die Teilchenkonzentration bezeichnen. Die Funktion $f(t)$ ist durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\left. \begin{aligned} f(t) &= \sum_{p=0}^{p'=\infty} \sin^2 \frac{2p+1}{2H} \pi h e^{-\frac{(2p+1)^2}{4H^2} \pi^2 k t} \\ \text{oder} \quad f(t) &= \sum_{p=0}^{p'=\infty} \sin^2 \frac{2p+1}{2H} \pi h e^{-\frac{(2p+1)^2}{(2p'+1)^2} B t}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

wo wir mit h die Entfernung der Fläche, wo $\text{grad } c = 0$ ist, von der Fläche des maximalen Konzentrationsgradienten bezeichnen. Bei der Vergrösserung der Konzentrationen der gelösten Stoffe vergrössern sich die Grössen h und H ein wenig, aber ihr Quotient bleibt unabhängig von den Arten der gelösten Stoffe und deren Konzentrationen, wenn diese höher als 1 Mol sind. Die a -Werte können auch als einander gleich angenommen werden, da sich die Brechungsexponenten der Lösungen nur sehr wenig voneinander unterscheiden und die Dimensionen der Teilchen bei denselben B - und H -Werten als einander gleich angenommen werden können. Bezeichnen wir durch N' die Zahl der Teilchen in der Schicht von der Höhe h und der Breite S , wo S der Querschnitt der Küvette ist, so erhalten wir:

$$c_0 = \frac{N' \mu}{S h}.$$

¹⁾ J. THOVERT, Ann. Chem. Phys. 7, 383. 1902.

²⁾ Z. WOLKOWA, loc. cit.

Wenn N die gesamte Zahl der entstandenen Teilchen ist, so können wir folgende Gleichung schreiben:

$$Z = \frac{2 a i N \mu}{H S h} f(t), \quad (10)$$

so i der Quotient zwischen der Zahl der nach unten diffundierenden Teilchen und der gesamten Zahl der entstandenen Teilchen ist:

$$N' = i N.$$

Wir können also schliessen, dass ein so grosser Einfluss der gelösten Stoffe auf den Interferenzeffekt der Oberflächenstörung dadurch zu erklären ist, dass die von uns untersuchten gelösten Stoffe die Zahl der entstandenen kondensierten Teilchen vergrössern, ohne ihre Dimensionen zu verändern.

6. Der Einfluss der gelösten Stoffe auf die Teilchenmasse.

Wenn wir mit ΔS die Vergrösserung der freien Oberfläche bei ihrer Störung, mit σ die Oberflächenspannung der Lösung, mit σ_0 die des reinen Wassers, mit σ' die der Teilchen und mit H' die Höhe des Schwerpunkts der Teilchenschicht von der Flüssigkeitsoberfläche bezeichnen, so können wir die Veränderung der freien Energie bei Oberflächenstörung $\sigma \Delta S$, und die Veränderung dieser Grösse nach der Oberflächenstörung $N s \sigma' + N \mu g H'$ miteinander vergleichen:

$$\sigma \Delta S = N s \sigma' + N \mu g H'. \quad (11)$$

Wir haben folgende Beziehung zwischen den Oberflächenspannungen des Wassers und der untersuchten Wasserlösungen:

$$\sigma = \sigma_0 + m \xi.$$

Was die Grösse σ' betrifft, so können wir drei folgende Voraussetzungen machen, entweder:

1. $\sigma' = \sigma = \sigma_0 + m \xi$, oder
2. σ' ist eine Funktion des ξ -Werts $\sigma_0 < \sigma'(\xi) < \sigma$, oder noch
3. σ' ist unabhängig vom ξ -Wert und $\sigma' = \sigma_0$.

Die erste Annahme stimmt mit der Voraussetzung überein, dass die Konzentration der gelösten Stoffe in den Teilchen und in der Lösung einander gleich sind. In diesem Falle erhalten wir:

$$(\sigma_0 + m \xi) \Delta S = N s (\sigma_0 + m \xi) + N \mu g H',$$

woraus bei $\xi = 0$ folgt:

$$\sigma_0 \Delta S = N_0 s \sigma_0 + N_0 \mu_0 g H'_0.$$

Subtrahiert man die letzte Gleichung von der ersten, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$N = \frac{N_0 \left[\frac{s\sigma_0 + \mu_0 H'_0 g}{s\sigma_0 + \mu H' g} \right] + \left[\frac{m \Delta S}{s\sigma_0 + \mu H' g} \right] \xi}{1 + \frac{Sm}{s\sigma_0 + \mu H' g} \xi} \quad (12)$$

Aus der Gleichung (10) erhalten wir:

$$N = \frac{ZSHh}{2ai\mu f(t)} \quad N_0 = \frac{Z_0SH_0h_0}{2a_0i_0\mu_0 f(t)} \quad (13)$$

Aus den Gleichungen (12) und (13) folgt:

$$Z = \frac{cZ_0 + a\xi}{1 + b\xi} \quad (14)$$

wo mit a , b und c folgende Grössen bezeichnet sind:

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{2mai\mu\Delta Sf(t)}{(s\sigma_0 + \mu H' g)SHh}; & b &= \frac{Sm}{s\sigma_0 + \mu H' g}; \\ c &= \frac{h_0H_0ai}{hHa_0i_0} \cdot \frac{s\sigma_0 + \mu_0H'_0g}{s\sigma_0 + \mu H' g} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Da die Grössen a , b und c bei verschiedenen Konzentrationen fast unverändert bleiben, so können wir sagen, dass die Gleichung (14) als Gleichung einer Hyperbel angenommen werden kann. Indessen ergibt die Erfahrung, dass die Grössen Z und ξ miteinander linear verbunden sind. So müssen wir die Voraussetzung, dass $\sigma' = \sigma = \sigma_0 + m\xi$ ist, ablehnen. Wir können uns auch leicht davon überzeugen, dass die zweite Annahme $\sigma_0 < \sigma'(\xi) < \sigma$ auch keine lineare Beziehung zwischen ξ - und Z -Werten ergeben kann. Daraus müssen wir schliessen, dass die Oberflächenspannungen kondensierter Teilchen und des reinen Wassers einander gleich sind, oder dass diese Teilchen keinen gelösten Stoff enthalten. In diesem Falle sind auch ihre Massen wie Dimensionen einander gleich. Dann erhalten wir folgende Energiegleichung:

$$(\sigma_0 + m\xi)\Delta S = Ns\sigma_0 + N\mu gH', \quad (16)$$

woraus bei $\xi=0$ folgt:

$$\sigma_0\Delta S = N_0s\sigma_0 + N_0\mu gH'_0. \quad (17)$$

Durch die Subtraktion dieser zwei Gleichungen ergibt sich folgende Gleichung:

$$N = N_0 \left[\frac{s\sigma_0 + \mu H'_0 g}{s\sigma_0 + \mu H' g} \right] + \frac{m \Delta S}{s\sigma_0 + \mu H' g} \xi. \quad (18)$$

Wenn wir die Grösse ΔS mit Hilfe der Gleichung (17) eliminieren, so erhalten wir:

$$N = N_0 \frac{s\sigma_0 + \mu H'_0 g}{s\sigma_0 + \mu H' g} \left(1 + \frac{m}{\sigma_0} \xi \right). \quad (19)$$

Benutzen wir die Gleichung (13) und nehmen wir an, dass $\alpha = \alpha_0$, so können wir schreiben:

$$\left. \begin{aligned} Z &= \bar{Z}_0 + \alpha \xi \\ Z &= \bar{Z}_0 \left(1 + \frac{m}{\sigma_0} \xi \right), \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

so wir folgende Bezeichnungen einführen:

$$\left. \begin{aligned} \bar{Z}_0 &= Z_0 \frac{i}{i_0} \frac{H_0 h_0}{H h} \left[\frac{s \sigma_0 + \mu H'_0 g}{s \sigma_0 + \mu H' g} \right] \\ \alpha &= \bar{Z}_0 \frac{m}{\sigma_0} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Die Grössen Z_0 , α und β verändern sich nur sehr wenig durch die Konzentrationsveränderungen. Dann können wir die Gleichung (20) als Gleichung einer Geraden annehmen, was mit den Resultaten des Abschn. 3 sehr genau übereinstimmt. Wenn wir die ξ -Werte in Gramm-äquivalent ausdrücken und die Gleichungen (1), (2), (3), (4), (5) und (6) mit der Gleichung (20) vergleichen, so erhalten wir:

$$\left(\frac{m}{\sigma_0} \right)_{1/2 \text{ CaCl}_2} = 0.137 \text{ Liter/Grammäqu.}$$

$$\left(\frac{m}{\sigma_0} \right)_{1/2 \text{ MgCl}_2} = 0.052 \quad ,,$$

$$\left(\frac{m}{\sigma_0} \right)_{\text{LiCl}} = 0.089 \quad ,,$$

$$\left(\frac{m}{\sigma_0} \right)_{\text{NaOH}} = 0.078 \quad ,,$$

$$\left(\frac{m}{\sigma_0} \right)_{\text{KOH}} = 0.059 \quad ,,$$

Die mit Hilfe der statischen Methoden erhaltenen $\frac{m}{\sigma_0}$ -Werte sind viel niedriger. RÖNTGEN und SCHNEIDER¹⁾ haben z. B. nach der Steighöhenmethode folgende $\frac{m}{\sigma_0}$ -Grössen erhalten:

$$\left(\frac{m}{\sigma_0} \right)_{\text{NaOH}} = 0.0289$$

$$\left(\frac{m}{\sigma_0} \right)_{\text{KOH}} = 0.0271.$$

¹⁾ RÖNTGEN und SCHNEIDER, Ann. Phys. 29, 165. 1886.

HEIDWEILLER hat gefunden, dass

$$\left(\frac{m}{\sigma_0}\right)_{LiCl} = 0.0286 \text{ ist.}$$

ist. Wenn wir durch σ_t die Oberflächenspannung, welche nach τ -Sekunden nach der Oberflächenentstehung noch existiert, und durch σ die statische Oberflächenspannung bezeichnen, so können wir folgende bei REHBINDER¹⁾ ausgeführte Gleichung schreiben:

$$\sigma_t = \sigma_s + (\sigma_0 - \sigma_s) e^{-\theta t}.$$

Benutzen wir diese Gleichung für unsere Stoffe bei $\tau=0$, so erhalten wir:

$$\sigma_{\tau=0} = \sigma_0 + 2m\xi.$$

So können wir sagen, dass die $\frac{m}{\sigma_0}$ -Werte für $\tau=0$ doppelt so gross sind, als diese nach der statischen Methode bestimmten Werte.

Wir vermuten daher, dass unsere ξ -Wertscoeffizienten in den Gleichungen (1), (2), (3), (4), (5) und (6) wirklich die Grössen $\frac{m}{\sigma_0}$ darstellen.

¹⁾ P. REHBINDER J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**, 530. 1924 (russisch). Z physikal. Chem. **111**, 451. 1924, Anmerkung 2.

Photodichroismus und Photoanisotropie. III¹⁾.

Quantitative Messung des induzierten Photodichroismus.

Von

Fritz Weigert.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 5. 29.)

Die Erscheinungen des induzierten Photodichroismus in entwickelten photographischen Schichten sind sehr verschiedenartig und lassen sich durch zahlreiche Mittel beeinflussen. Hierzu gehören Veränderungen in der Zusammensetzung und Präparation der Emulsion, in der Art der Entwicklung und des Fixierens und anderes mehr. Die Effekte sind verschieden, wenn man trockene oder feuchte Schichten erregt, und wenn man die Dauer und die Farbe der Erregung verändert. Es werden einige quantitative Erscheinungen besprochen, die sich aus dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial als scheinbar typisch hervorheben und die den Ausgangspunkt für eingehendere Untersuchungen bilden. Der induzierte Photodichroismus tritt in wenig getrübbten photographischen Systemen, in denen er optisch überhaupt nur möglich ist, als eine neue allgemeine Erscheinung auf. Zum Schluss wird auf die allgemeine Bedeutung von Mizellardeformationen als Zwischenstufe bei spezifischen Vorgängen hingewiesen.

Inhalt der einzelnen Kapitel.

I. Allgemeines, S. 83. — II. Reproduzierbarkeit der Messungen, S. 89. — III. Einfluss der Erregungs- und Entwicklungszeit bei physikalischer Entwicklung vor dem Fixieren, S. 91. — IV. Einfluss der Erregungs- und Entwicklungszeit bei chemischer Entwicklung, S. 94. — V. Entwicklung verschiedener Arten von Halogensilber, S. 96. — VI. Einfluss der Erregungs- und Entwicklungszeit bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren, S. 97. — VII. Erregung feuchter Schichten, S. 99. — VIII. Einfluss verschiedener Erregungsfarben, S. 102. — IX. Einfluss verschiedener Farben bei den Dichrometernmessungen. Einfluss der Verstärkung, S. 107. — X. Weitere Beobachtungen, S. 110. — XI. Schluss, S. 111.

I. Allgemeines.

Die in der II. Mitteilung beschriebene Methodik, die sich an bekannte photographische Versuche anschliesst, musste zunächst darauf angewandt werden, die neue Erscheinung des induzierten Photodichroismus unter möglichst verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Denn da es sich hier um noch kompliziertere als die normalen photographischen Vorgänge handelt, war es notwendig, schnell ein

¹⁾ Vgl. I. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) 3, 377. 1929. II. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) 3, 389. 1929.

grosses experimentelles Material zusammenzubringen, um die wirklich typischen Erscheinungen aufzufinden. Der Arbeitsgang hierfür war gewissermassen durch die bisherige Behandlung photographischer Probleme vorgeschrieben, bei denen man in der Gestalt der „Schwärzungskurven“ ein Mittel hat, den Einfluss verschiedener Faktoren kennen zu lernen. Hierzu gehören die Farbe des Erregungslichts, die Präparation der Emulsion vor dem Plattenguss und die Behandlung der fertigen Platten vor und nach der Entwicklung mit verschiedenen Entwicklern.

Die neuen Erscheinungen verlangen aber ausserdem immer eine Messung der anisotropen Eigenschaften. Eine weitere Komplikation kommt hinzu, weil bei der Entwicklung der sehr feinkörnigen photographischen Emulsionen, die nach der II. Mitteilung, S. 391 aus optischen Gründen nur die neuen Effekte zeigen können, das Entwicklungssilber fast immer ausgesprochen farbig ist. Die „Schwärzungsmessungen“, die bei gewöhnlichen hochempfindlichen photographischen Schichten meist mit weissem Licht ausgeführt werden können, weil das entwickelte Silber fast immer „neutralgrau“ ist, müssen daher zur erschöpfenden Untersuchung der neuen Erscheinung mit Spektralphotometern ermittelt werden, d. h. jedes Spektralgebiet hat seine eigene „Schwärzungskurve“, die qualitativ vollkommen von einer anderen abweichen kann.

Die farbige Silberentwicklung kommt allerdings auch in der gewöhnlichen Photographie bei feinkörnigen, wenig lichtempfindlichen Schichten vor, die besonders zur Herstellung von positiven Bildern verwendet werden. Es wird in diesen Fällen mit verschiedenen Expositionszeiten und mit Entwicklern wechselnder Zusammensetzung und Konzentration gearbeitet, um angenehme Farben der Positive zu erhalten. Die so zu erzeugenden Farben des Silbers sind gelb, gelbbraun, rotbraun, braun, olivgrün und schwarz mit zahlreichen Übergängen. Über diese Erscheinungen liegt schon eine sehr umfangreiche photographische Literatur vor, die allerdings fast ausschliesslich nur qualitative Angaben enthält, und die übersichtlich vor kurzer Zeit von LÜPPO-CRAMER zusammengestellt wurde¹⁾.

Die vollständige Untersuchung eines mit polarisiertem Licht erregten Systems würde also nach der Entstehung des induzierten Photo-

¹⁾ LÜPPO-CRAMER, Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren, S. 376, 402. Halle 1927. A. u. L. LUMIÈRE u. E. SEYEWETZ, Phot. Korr. 65, 140. 1929.

lichroismus durch die Entwicklung zunächst eine Spektralphotometrierung verlangen, dann hätten, ebenfalls im ganzen Spektrum, die Durchmessung der Doppelbrechung und des Dichroismus zu erfolgen. Diese Messungen wären für verschiedene, in bezug auf Farbe, Energie und Zeit variierte Erregungen durchzuführen. Hierfür müsste natürlich die Absorption und Streuung der unerregten und entwickelten Schicht, und gleichzeitig ihre mikroskopische und ultramikroskopische Struktur bekannt sein. Nun hat sich aber schon bei den ersten Versuchen gezeigt, dass alle Ergebnisse mit der Art, Zusammensetzung, Einwirkungsdauer und Temperatur des Entwicklers wechseln. Dasselbe gilt für die Art der Vorbehandlung der Schicht vor der Erregung und Entwicklung. Diese schon recht beträchtliche Zahl von Messungen bezieht sich aber nur auf eine bestimmte photographische Schicht. Es sind aber ausserdem die ungeheuer verschiedenen Umstände zu berücksichtigen, die bei der Entstehung der photographischen Emulsionen mitbestimmend sind, unter denen nur die Mischungskomponenten, die Reihenfolge und Art der Mischung, die Reifung und schliesslich die Zusätze von Farbstoffen und anderen Sensibilisatoren und Desensibilisatoren, und besonders die Natur der Emulsionsgelatine genannt seien, welche alle die Messungsergebnisse beeinflussen.

Um die neuen Effekte auf die am Schluss der II. Mitteilung genannten verschiedenen Gebiete übertragen zu können, ist es erforderlich, die hier skizzierte vollständige Untersuchung durchzuführen. Es sind schon eine Reihe von Methoden bekannt, welche die Messungen auf automatischem oder halbautomatischem Wege ermöglichen. Für die erste Übersicht scheint es jedoch unter vorläufigem Verzicht auf die vollständige Untersuchung zu genügen, einige Erscheinungen zu besprechen, die sich bei der Untersuchung des induzierten Photodichroismus unter möglichst vielseitig variierten Bedingungen als anscheinend typisch herausgestellt haben.

Die bei der ersten vorläufigen Mitteilung¹⁾ der neuen Erscheinungen ausgesprochene Vermutung, dass sich wahrscheinlich photographische Schichten auffinden lassen werden, an denen die Effekte des induzierten Photodichroismus sich besser untersuchen lassen, als an den in der II. Mitteilung besprochenen ausgewaschenen Auskopieremulsionen, hat sich bestätigt. Ihr besonderer Vorteil war ihre fast vollkommene Klarheit. Da aber bei der Herstellung der Emulsion

¹⁾ F. WEIGERT, Naturwiss. 16, 613. 1928.

überschüssiges Silbernitrat mit Gelatine und stark reduzierend wirkenden organischen Säuren in Berührung war, war das Ursilber in den unbelichteten Schichten schon in so grosser Menge vorhanden, dass bei der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren auch die nicht erregten Stellen der Schicht stark schleierten. Das nachträglich teilweise Herauslösen des Ursilbers mit Chromsäure oder Kaliumpersulfat ergab bessere Resultate, die sich aber nur schlecht reproduzieren liessen.

Die Effekte ergaben sich dagegen sofort schleierfrei, wenn man eine LIPPMANN-Emulsion mit polarisiertem Licht erregte, die ja wegen ihrer Verwendung für die Farbenphotographie nach dem Interferenzverfahren möglichst klar sein soll. Es war hier gleichgültig, nach welchem Rezept die Emulsion hergestellt war. Eine von VALENTA angegebene Emulsion¹⁾, auf die mich Herr LÜPPO-CRAMER in freundlicher Weise hinwies, und eine kürzlich von TOLLERT²⁾ beschriebene Emulsion enthielten nur Bromsilber. Nach einer etwas komplizierten Vorschrift von LÜPPO-CRAMER³⁾ kann man Emulsionen herstellen, die besonders reich an einem Gemisch von Brom- und Jodsilber sind, und schliesslich wurden auch analog den Bromsilberemulsionen Jodsilber-Gelatineschichten hergestellt⁴⁾. Ausserdem wurde eine ungereifte Gaslichtemulsion nur mit Chlorsilber nach einem von KIESER angegebenen Verfahren bereitet, die gleichfalls sehr klar durchsichtig war⁵⁾.

Alle zeigten den induzierten Photodichroismus viel deutlicher als die ausgewaschene VALENTA-Emulsion, sie arbeiteten praktisch schleierfrei, und es war so möglich, die Belichtung über ein erhebliches Zeitintervall auszudehnen. Da aber in allen diesen Fällen die Platten mit der Hand gegossen wurden, und da unvermeidliche kleine Ungleichmässigkeiten, die bei anderen photographischen Operationen wenig stören, die Messungen stark beeinflussten, war es angenehm, dass auch maschinell hergestellte Handelsplatten den Effekt zeigten.

Unter einigen Proben von Gaslichtplatten und Films, die mir von der Imperial Dry-Plate Company, London, in liebenswürdiger

1) E. VALENTA, EDERS Jahrb. d. Photogr. 1894, 484; 1895, 504. 2) H. TOLLERT, Z. physikal. Chem. 140, 357. 1929. 3) LÜPPO-CRAMER, Grundlagen, loc. cit., S. 7, Anm. 1. 4) Für die Bereitung der zahlreichen Versuchsemulsionen und den Guss der Platten, sowie für die Bestimmung des Ursilbergehalts nach dem von ihm ausgearbeiteten analytischen Verfahren spreche ich Herrn Dr. LÜHR meinen besonderen Dank aus. 5) K. KIESER, Phot. Ind. 1925, 186.

Weise zur Verfügung gestellt worden waren, erwiesen sich die Gaslight-Plates, Warm-tone, bei der Betrachtung in der Dunkelkammer auffallend durchscheinend. Merkwürdigerweise waren aber die Gaslight-Films, die nach dem Etikett dieselben Eigenschaften haben sollten wie die Platten, so undurchsichtig trübe wie gewöhnliche Diapositivplatten. Die durchscheinenden Platten zeigten nun den Effekt des induzierten Photodichroismus sehr stark, die trüben Films dagegen nicht. Bei Nachbestellung einiger Plattenpakete der Imperial-Gaslight-Plate, Warm-tone (Emulsions Nr. 20659) wurden wieder durchscheinende Platten geliefert, die eine bemerkenswerte Gleichmässigkeit der Effekte zeigten. Trotzdem bei der schon recht erheblichen Streuung, besonders im kurzwelligen Spektralgebiet, die Effekte an Reinheit hinter den mit den selbst hergestellten Platten erhaltenen zurückblieben, wurden die meisten der im folgenden zu besprechenden Versuche mit dieser Handelsplatte ausgeführt.

Unter den „physikalischen“ Entwicklern, mit denen der induzierte Photodichroismus nach vorheriger polarisierter Erregung hervorgerufen werden konnte, erwies sich auch bei den späteren Versuchen der in der II. Mitteilung beschriebene Paraphenylendiamin-Entwickler von LUMIERE und SEYEWETZ¹⁾ als besonders geeignet. Die dichroitischen Effekte traten aber nicht nur beim Entwickeln nach dem Fixieren, sondern auch, und zwar noch erheblich deutlicher, vor dem Fixieren auf. Eine neue Beobachtung war es aber, dass auch bei „chemischer“ Entwicklung induzierter Photodichroismus erzeugt werden kann. Unter den bekannten photographischen Entwicklern wurden zwei extreme Vertreter studiert, und zwar ein alkalischer Rapidentwickler (Metol-Hydrochinon) und der saure Eisenoxalatentwickler ohne Natriumsulfitzusatz. Die Effekte waren in ihrem Verlauf in beiden Fällen gleichartig.

Man kann daher sagen, dass alle photographischen Halogensilberemulsionen, die Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber oder Gemische enthalten, nach der Entwicklung mit einem beliebigen Entwickler, die Untersuchung des induzierten Photodichroismus ermöglichen, wenn sie nur optisch geeignet sind, also bei einer relativ geringen Trübung das auffallende polarisierte Licht nicht vollständig depolarisieren. Der induzierte Photodichroismus

¹⁾ L. und A. LUMIERE und A. SEEGEWEHLS, C. r. 178, 1765. 1929. Physikal. Ber. 5, 1691. 1929.

ist also eine Erscheinung von ähnlicher Allgemeinheit wie der primäre Photodichroismus, der sich nach den früheren Versuchen nicht nur in den Photochloridschichten, sondern in fast allen lichtempfindlichen Farbstoffschichten erzeugen liess.

Bevor die im folgenden wiedergegebenen Reihen gemessen wurden, waren zahlreiche Vorversuche vorausgegangen, aus denen sich schon Andeutungen über die Regelmässigkeiten ergaben. So musste in allen Fällen ein möglichst grosses Belichtungsintervall durchuntersucht werden, weil sich gezeigt hatte, dass einige Erscheinungen bei bestimmten Belichtungen optimal auftraten. Hierfür war die S. 396 der II. Mitteilung¹⁾ beschriebene Verschiebungseinrichtung für die Plattenstreifen, die etwa das Format 1×9 cm hatten, sehr geeignet. Die Belichtungsreihen liessen sich am schnellsten durchführen, wenn nach 8, 4, 2 und 1 Minute 30, 15, 8 Sekunden der Streifen ohne Verdunkelung schnell um ein Feld verschoben wurde, und für die kürzeren Expositionen bei 4, 2, 1 und $\frac{1}{2}$ Sekunden die Erregung mit einem primitiven Verschluss geregelt wurde. Die Zeiten variierten also bei einer solchen Serie von elf Erregungen etwa von 1 bis 1000. Meistens genügte jedoch ein Intervall von 1 Sekunde bis 4 Minuten in neun Feldern (vgl. die Fig. 6 der II. Mitteilung). Die Erregung war in etwa 9 Minuten durchzuführen und wurde dann auf einem anderen Streifen unter den gleichen oder abgeänderten Bedingungen wiederholt.

Die Versuche mit verschiedenen Spektralgebieten wurden zuerst sehr grob mit unzerlegtem weissem Bogenlampenlicht, mit dunklen blauen Kobaltfiltern und Kupfersulfat (zur Entfernung aller langwelligen Anteile) und einem Ultraviolett-Schwarzglas mit Kupfersulfat ausgeführt. Hierbei ergaben sich offenbare Mischeffekte, so dass zu strengerer Filterreinigung übergegangen werden musste. Die Extinktionskurven der Filter sind in dem Spektrodesogramm²⁾ Fig. 1 wiedergegeben, und zwar wurden folgende Filterkombinationen verwendet:

Rot I: Dunkelrotglas.

Rot II: Flexoidfilter nach MIEHE.

Rot III: Filterrot-Hoechst als Gelatinetrockenfilter.

Gelb: Dasselbe Filter + 1 cm Kupfersulfat, gesättigt.

Blaugrün: Filterblaugrün-Hoechst in Lösung + Gelbglass von Schott.

Blau: Dunkles Kobaltglas + 1 cm Kupfersulfat.

Ultraviolett: Nickeloxyd-Schwarzglas + 1 cm Kupfersulfat (lässt zwischen 350 und 400 μ durch).

Auch hier waren, wie Fig. 1 zeigt, die durchgelassenen Lichtströme noch recht unrein und wichen in bezug auf ihre Energie sehr stark voneinander ab. Diese letzteren Störungen liessen sich durch das weit abgestufte Belichtungsintervall einigermassen eliminieren. Mit den neuen monochromatischen Universalfiltern²⁾ werden sich die Effekte der verschiedenen Spektralgebiete natürlich viel reiner, bei

¹⁾ Loc. cit. ²⁾ Hergestellt mit dem Spektrodesograph von GOLDBERG, vgl. E. ELVEGÅRD, H. STAUDE und F. WEIGERT, Z. physikal. Chem. (B) 2, 149. 1929.

gleichzeitiger Bestimmung der absoluten Energie und Absorption der Schicht herausarbeiten lassen.

Die in einigen Fällen angegebenen Schwärzungskurven wurden mit dem Densographen von GOLDBERG¹⁾ bestimmt. Wegen der schon erwähnten Buntheit der induziert photodichroitischen Felder haben diese im Rot ausgeführten Messungen nur eine orientierende Bedeutung.

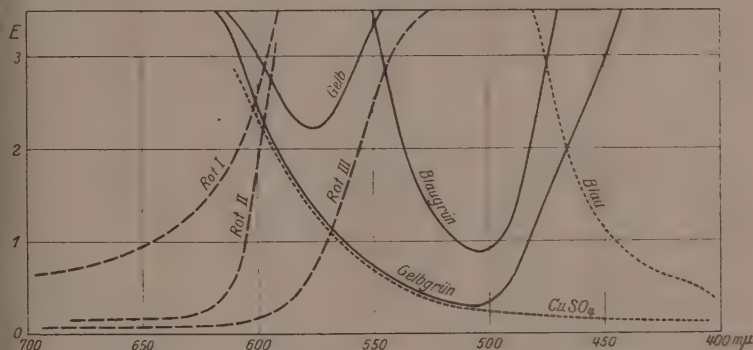


Fig. 1. Extinktionskurven der verwendeten Farbfilter.

Andere Variationen waren: Physikalische Entwicklung vor und nach dem Fixieren, verschiedene chemische Entwickler, Anfeuchten der Schicht während der Erregung, Anfeuchten und Wiedertrocknen vor der Erregung, Veränderung der Fixierzeit bei der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren, verschiedene Vor- und Nachbelichtungen, Verstärken der photodichroitischen Stellen mit dem Quecksilberchloridverstärker und schliesslich Veränderungen der Emulsionen selbst. Andere Versuchsbedingungen, besonders unter Anwendung von Sensibilisatoren und Desensibilisatoren, sind in Angriff genommen.

II. Reproduzierbarkeit der Messungen.

Eine sehr wichtige Frage ist der Grad der Reproduzierbarkeit der quantitativen Messungen. Es ist dies ein Punkt, der bei allen photochemischen und photographischen Versuchen zu beachten ist, aber bei dem hier zu behandelnden Problem besondere Bedeutung hat. Die dichrometrischen Messungen lassen sich nämlich mit einem so hohen Grad von Genauigkeit mit grosser Leichtigkeit ausführen, wie er von keiner anderen photometrischen Methode erreicht wird. Mit der in der II. Mitteilung beschriebenen Differentialmethode lassen sich

¹⁾ F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 169. Leipzig 1927.

mit einem Halbschatten-Polarisationsapparat noch Drehungswinkel von 0.01° mit Sicherheit messen. Diesem Winkel entspricht nach der dort angegebenen Formel ein Extinktionsunterschied von 0.00015 in den beiden Hauptschwingungsrichtungen des photoanisotropen Objekts. Nun ist es aber bekannt, dass man sich, besonders bei photographischen Schwärzungsmessungen, meistens mit einer Genauigkeit von 0.1 für die Extinktion begnügt, die für alle praktische photographische Zwecke ausreicht. Auf diese sehr groben Messungen sind fast alle photographischen Operationen zugeschnitten. Ungleichmäßigkeiten in den Herstellungsverfahren, bei der Belichtung und Entwicklung der Schichten, die bei der gewöhnlichen Photographie überhaupt nicht zur Geltung kommen, können also die dichrometrischen Messungen sehr stark beeinflussen. Diese Verhältnisse, die schon bei den Versuchen über den primären Photodichroismus beachtet werden mussten, störten damals nicht sehr, weil alle Messungen an derselben Schichtstelle ausgeführt werden konnten, was bei dem induzierten Photodichroismus natürlich nicht möglich ist. In dem hier betrachteten Falle müssen daher die Messungen mehr statistisch gewertet werden. Deshalb sind auch im folgenden meist nur Tabellen und keine Kurven wiedergegeben, deren Unregelmäßigkeiten allerdings reell sind, aber auf keine typischen Eigenschaften hinzuweisen scheinen. Die Zahlenwerte bedeuten die gemessenen Winkel 2α und nicht den Dichroismus selbst. Der Dichroismus lässt sich daraus durch Multiplikation mit 0.015 berechnen.

Die folgende kleine Tabelle 1 enthält Messungen an den Gaslight-Plates bei gleichartiger Behandlung. Die in einer Horizontalreihe stehenden Werte sind an demselben Plattenstreifen gemessen, und die durch eine Klammer verbundenen Streifen waren aus derselben Platte geschnitten.

Tabelle I.

Rot II-Erregung; 1 Min.; physikalische Entwicklung vor dem Fixieren.

7.79	7.28	7.32	7.32	8.06
9.21	9.52	9.85	9.72	10.00

Rot II-Erregung; 30 Sek.; physikalische Entwicklung vor dem Fixieren.

3.77	3.36	3.78	5.60
5.50	5.08	4.17	5.58
3.91	2.75	2.98	3.30
3.26	2.03	3.21	3.96

Rot II-Erregung; 30 Sek.; chemische Entwicklung.

1.25	1.41	1.66	3.75
.94	.89	.74	1.15
.91	.87	1.01	1.20
.87	.85	1.16	1.86

Das auffallende und regelmässige Anwachsen des Dichroismus für die letzten Felder der Streifen scheint auf geringe Verdickung der Randstellen der unzerschnittenen Platte zurückzuführen zu sein, während in den Unterschieden in den zusammengehörigen Horizontalreihen vielleicht Ungleichmässigkeiten bei der Entwicklung die Schuld tragen. Um die letzten Störungen zu verkleinern, wurde bei den weiter unten zu besprechenden grossen Versuchsserien mit gemeinsamer Entwicklung der Entwickler auf das 2- bis 5fache Volumen der normalen Zusammensetzung verdünnt.

Die orientierenden Messungen über die Farbenempfindlichkeit der Platten hatten gezeigt, dass die entwickelte Schwärzung allerdings wie gewöhnlich bei photographischen nicht sensibilisierten Schichten, mit abnehmender Wellenlänge zunahm, der Dichroismus war aber in diesen schon recht dunklen Stellen nur gering und schwer zu messen. Dagegen musste im langwelligen Gebiet ziemlich reichlich belichtet werden, um merkbare Schwärzungen zu erhalten. Der Dichroismus nahm hier aber viel höhere Werte an, und es wurden daher besonders zahlreiche Versuche im Rot angestellt. Der Wert von 10° in Tabelle 1 entspricht einem Extinktionsunterschied in den Hauptschwingungsrichtungen von 0.15. Er ist so stark, dass er sich schon mit den einfachsten Hilfsmitteln, mit einem Nicol, oder sogar dadurch erkennen lässt, dass man durch die Schicht den blauen Himmel an Stellen betrachtet, an denen der Polarisationsgrad beträchtlich ist.

III. Einfluss der Erregungs- und Entwicklungszeit bei physikalischer Entwicklung vor dem Fixieren.

In Tabelle 2 ist eine grosse Serie wiedergegeben, bei der die Belichtungs- und Entwicklungszeit geändert wurde. Die Entwicklung wurde mit einem auf das doppelte Volumen verdünnten physikalischen Entwickler vor dem Fixieren durchgeführt.

Zu diesen Messungen ist folgendes zu bemerken. Alle dichrometrischen Messungen wurden im Rot II (S. 89) ausgeführt. Nur bei den 30 Sekunden (1. Spalte) entwickelten war dies nicht möglich, weil bei den kurzen Entwicklungszeiten die Farbe des Entwicklungssilbers hellgelb war und erst mit zunehmender Dauer der Entwicklung über Gelbrot und Rotbraun nach Braun übergang. Im Rot waren die Absorption des Silbers und daher auch der Dichroismus praktisch unmessbar. Es wurde deshalb eine Messung im Blau (ammoniakalisches Kupfersulfat, und eine zweite Küvette mit neutralem Kupfersulfat

Tabelle 2. Gaslight-Plates. Rot-II-Erregung.
Physikalische Entwicklung vor dem Fixieren von verschiedener
Dauer. Messung: Rot II.

Erregungs- zeit	Entwicklungszeit in Sekunden								
	30	45	60	75	105	135	165	200	240
4'	+ .38	— .32	— 1.08	— 2.28	— 4.91	— 7.40	— 10.35	— 12.65	— 12.90
2'	+ .16	.21	.69	1.70	3.90	5.65	7.45	8.30	9.10
1'	(+ .05)	.18	.73	1.85	3.80	5.65	6.28	7.10	5.50
30"	—	.11	.47	1.48	2.95	3.18	2.85	2.25	.65
15"	—	.02	.28	.97	1.45	1.59	1.16	.58	.08
8"	—	—	.09	.48	.61	.54	.35	.07	?
4"	—	—	.04	.19	.26	.21	.10	?	?
2"	—	—	—	.07	.08	.03	.03	?	?
1"	—	—	—	—	.04	?	?	?	?

zur Absorption des Rot) ausgeführt, deren Ergebnisse in der 1. Spalte eingetragen wurden. In diesen Fällen hatte der Dichroismus positives, in allen anderen Fällen negatives Vorzeichen. Häufig ausgeführte Messungen im Blau, die S. 107 noch eingehender besprochen werden sollen, zeigten, dass regelmässig im Blau das Vorzeichen entgegengesetzt wie bei der Rotmessung war. Die vollständige Durchmessung der ganzen Serie im Blau wurde aber unterlassen, weil mit zunehmender Entwicklungszeit die Färbung der Schicht für die Messungen zu dunkel wurde¹⁾. Wegen der Gelbfärbung des Silbers bei den kurzen Entwicklungszeiten sind die Messungen nicht direkt mit den anderen zu vergleichen, sie lassen aber den allgemeinen Verlauf gut erkennen. Danach nimmt der Dichroismus, ohne Berücksichtigung des Vorzeichens, mit zunehmender Erregungszeit ziemlich regelmässig zu. Bei den längeren Erregungen kommen bei den mittleren Entwicklungszeiten kleine Abweichungen vor. In Fig. 2 ist diese Zunahme für die Entwicklungszeit von 75 Sekunden qualitativ durch das Aussehen des Dichrometerfelds dargestellt.

Für die Entwicklungsdauer ist die allgemeine Zunahme aber nicht vorhanden. Der Dichroismus geht durch ein Maximum, das in der Tabelle durch kursive Ziffern angedeutet ist, und das sich mit zunehmender Erregungszeit nach längeren Entwicklungszeiten verschiebt (qualitativ dargestellt in Fig. 3). Es zeigte sich aber, dass die gefärbten kurz erregten, aber lange entwickelten Felder, die mit ?

¹⁾ Photographische und lichtelektrische Messmethoden werden in diesen Fällen von Vorteil sein.

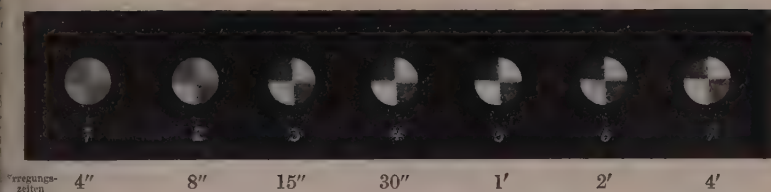


Fig. 2. Aussehen des Dichrometerfeldes (vgl. Fig. 2 der II. Mitteilung) für den 75'' entwickelten Streifen der Tabelle 2. Der Dichroismus nimmt mit zunehmender Erregungszeit bei unverändertem Vorzeichen dauernd zu (vgl. dagegen Fig. 5, S. 100).



Fig. 3. Aussehen des Dichrometerfeldes bei zunehmender Entwicklungszeit für die 8'' erregten Stellen der in Tabelle 2 wiedergegebenen Streifen. Das Maximum des Dichroismus liegt bei etwa 105''. Die im Text erwähnte Doppelbrechung der lange entwickelten Streifen kommt in der starken Aufhellung der letzten Felder ohne merklichen Dichroismus zum Ausdruck. Die horizontale Trennungslinie war isotrop und daher dunkel.

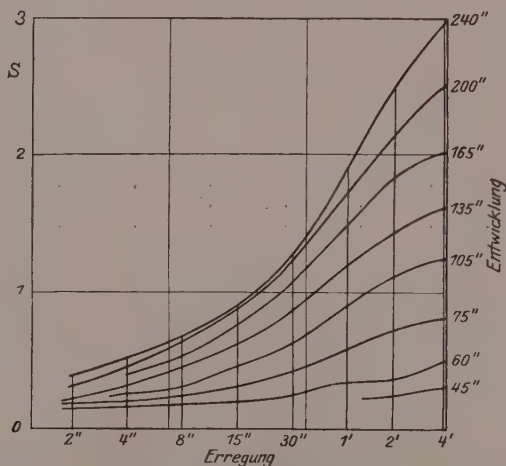


Fig. 4. Schwärzungskurven der 8 Streifen von 45'' bis 240'' Entwicklungsdauer in Tabelle 2.

bezeichnet sind, nicht isotrop waren, sondern starke Doppelbrechung mit anomaler Dispersion zeigten. Diese merkwürdige Erscheinung wurde noch nicht quantitativ untersucht.

Bei der Messung der Schwärzung derselben Streifenserie mit demselben Rotfilter, die in dem Densogramm Fig. 4 wiedergegeben ist, zeigten sich die nach photographischen Erfahrungen normalen Erscheinungen, dass die Schwärzung sowohl mit der Erregungs-, als auch mit der Entwicklungszeit zunahm. Man erkennt aber durch Vergleich mit Tabelle 2. dass für die kurz entwickelten Streifen, bei denen die Schwärzung nicht mehr genau messbar war, die Dichrometrie eine sehr viel empfindlichere Untersuchungsmethode darstellt.

IV. Einfluss von Erregungs- und Entwicklungszeit bei chemischer Entwicklung.

Qualitativ ganz ähnliche Effekte ergaben sich bei einer analogen Serie, bei der aber der Photodichroismus mit einem verdünnten Metol-Hydrochinonentwickler chemisch entwickelt wurde, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3. Gaslight-Plate. Rot-II-Erregung. Chemische Entwicklung mit Metol-Hydrochinon. verdünnt. Messung: Rot II.

Erregungs- zeit	Entwicklungszeit in Sekunden								
	15	30	45	60	75	90	120	180	300
4'	.21	1.13	1.33	1.43	1.34	1.31	1.34	1.55	2.17
2'	.16	1.03	1.22	1.22	1.18	1.20	1.28	1.56	2.34
1'	.10	.99	1.33	1.20	1.17	1.32	1.19	1.46	1.88
30"	—	.83	.99	1.07	1.02	1.17	1.10	1.24	1.09
15"	—	.71	.83	.86	.87	.94	.90	1.02	.29
8"	—	.48	.58	.65	.71	.74	.75	.52	.00
4"	—	.29	.43	.44	.40	.53	.41	.08	?
2"	—	.14	.23	.24	.22	.18	.06	?	?
1"	—	—	.13	.18	.05	.06	.02	?	?

Die Veränderung des (immer negativen) Dichroismus in den Vertikalreihen (Veränderung der Erregungszeit) und in den Horizontalreihen (Veränderung der Entwicklungsdauer) ist ganz ähnlich wie bei Tabelle 2. Es ist also bis auf kleine Unregelmässigkeiten bei den starken Erregungen im ersten Falle wieder eine allgemeine Zunahme, im zweiten Falle ein ausgesprochenes Maximum vorhanden. Auch die anomalen Dispersionsercheinungen bei kurzer Erregung und langer Entwicklung waren angedeutet. Im allgemeinen ist die Ver-

änderlichkeit der dichrometrischen Werte eine langsamere, wie bei der physikalischen Entwicklung, während die Schwärzung ungefähr dasselbe Bild zeigt wie Fig. 4.

Es sind dies Unterschiede, die vielleicht durch die verschiedene Quelle für das Entwicklungssilber in beiden Fällen zu erklären sind. Bei der physikalischen Entwicklung stammt es aus gelösten, frei beweglichen Silberionen und die Silberatome in statu nascendi ordnen sich leichter in die durch die polarisierte Erregung bestimmte Richtung. Bei der chemischen Entwicklung ist die Muttersubstanz das schon vorher in der Schicht vorhandene Halogensilber, das in grösseren schwerer beweglichen Komplexen oder Molekülaggregaten vorliegt, so dass der induzierte Photodichroismus nicht so hohe Werte annehmen kann.

Es lag die Möglichkeit vor, dass auch die chemische Entwicklung nur äusserlich verschieden von der physikalischen ist, und dass in diesem Falle die festen Halogensilberteilchen auf dem Umweg über gelöste silberhaltige Ionen reduziert werden. Hierfür ist eine gewisse Wahrscheinlichkeit bei den alkalischen Entwicklern, zu denen der verwendete Metol-Hydrochinonentwickler gehört, vorhanden. Sie enthalten Natriumsulfit in hoher Konzentration, das bekanntlich Halogensilber unter Bildung silberhaltiger Komplexionen löst. Wie aber schon S. 87 gesagt wurde, findet die dichroitische chemische Entwicklung auch bei Verwendung des sulfitfreien sauren Eisen-Oxalatentwicklers statt, bei dem dieser Zwischenvorgang nicht eintreten kann.

Zwei mit Eisenoxalat entwickelte Erregungsserien sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Erregungsfarbe Rot I und Rot II. Eisenoxalatentwicklung normaler Zusammensetzung. 60 Minuten entwickelt.

Farbe	Erregung									
	1"	2"	4"	8"	15"	30"	1'	2'	4'	8'
Rot I	—	.01	.05	.09	.16	.53	.76	1.05	1.47	1.75
Rot II	?	.39	.62	1.07	1.40	1.63	2.00	2.14	2.21	2.95

Dichroismus
immer negativ

Wegen der starken Abhängigkeit des Dichroismus von den Entwicklungsbedingungen lassen sich die Zahlen nicht direkt mit denen der Tabelle 3, die mit einem ganz anderen Entwickler erhalten wurden, vergleichen. Im allgemeinen ist der Verlauf aber derselbe. Die Unter-

schiede bei den verschiedenen Erregungsfarben, von denen Rot II mehr kurzwellige Anteile enthält als Rot I, werden mit zunehmender Erregungszeit immer geringer.

V. Entwicklung verschiedener Arten von Halogensilber.

Da bei der chemischen Entwicklung nach den letzten Ergebnissen das schon vorhandene Halogensilber direkt dichroitisch entwickelbar ist, war der Versuch von Interesse, ob eine chemische Umwandlung des Halogensilbers vor der Entwicklung die Effekte aufhebt. Wie Tabelle 5 zeigt, ist dies weder bei der physikalischen Entwicklung vor dem Fixieren der Fall, noch bei chemischer Entwicklung, die bei den weiteren Versuchen immer mit Metol-Hydrochinon durchgeführt wurde.

Der Versuch wurde so ausgeführt, dass die Chlorsilber-Gaslight-Plates nach der Erregung in 1%iger Bromkalium- oder Jodkaliumlösung gebadet und dann gewaschen wurden. Je ein Vergleichsstreifen befand sich während derselben Zeit im Wasser.

Tabelle 5. Rot-II-Erregung. Physikalischer Entwickler auf das 2fache, chemischer Entwickler auf das 5fache Volumen verdünnt. Messfarbe: Rot II.

Entwicklungsart	Entwicklungsdauer	Halogensilber	Erregung								
			1"	2"	4"	8"	15"	30"	1'	2'	4'
physikalisch	5'	<i>AgCl</i>	?	?	?	?	0.2	.15	3.00	4.25	7.00
	5'	<i>AgBr</i>	?	?	?	?	?	.24	1.58	4.05	9.05
	5'	<i>AgJ</i>	—	—	—	.08	.17	.40	1.20	2.00	4.85
chemisch	2'	<i>AgCl</i>	.02	.09	.38	.76	.83	1.25	1.29	1.47	1.56
	2'	<i>AgBr</i>	.02	0.4	.05	.75	.57	.78	.88	.94	1.14
	> 10'	<i>AgJ</i>	—	—	—	.03	.07	.20	.55	1.80	4.45

Der Dichroismus war in allen Fällen bei der Messung im Rot II negativ. Quantitativ lassen sich nur die gleichlange physikalisch entwickelten Streifen in Beziehung bringen. Durch Vergleich mit Tabelle 2 scheint es, als ob sich die Bromsilberschicht leichter entwickeln lässt, als die Chlorsilberschicht, und die Jodsilberschicht am schwersten. Denn beim Chlorsilber und Bromsilber zeigten die kurz erregten Felder die für vorgeschrittene Entwicklung charakteristische anomale Dispersion der Doppelbrechung, auf die S. 92 hingewiesen wurde.

Die chemische Entwicklung verlief beim Chlorsilber am schnellsten, beim Bromsilber deutlich langsamer und auf dem Jodsilberstreifen

amen die ersten Felder erst bei 4 Minuten langer Entwicklung mit dem verdünnten Entwickler heraus. Dieser Streifen wurde dann noch 10 Minuten mit einem normalen Metol-Hydrochinonentwickler nachentwickelt, wobei sich der angegebene sehr steile Verlauf der Kurve ergab, der sehr ähnlich wie bei der physikalisch entwickelten Jodsilberplatte ist. In beiden Fällen war die Farbe des Entwicklungssilbers nach dem Fixieren deutlich grünschwarz, während alle anderen Streifen die gewöhnlich beobachtete braunschwarze Silberfarbe zeigten. Es scheint daher, dass die chemische Entwicklung des Jodsilbers unter diesen Bedingungen in der Tat eine physikalische Entwicklung ist, eine Beobachtung, die vielleicht in Beziehung zu den zahlreichen anomalen Entwicklungseffekten steht, die bei photographischen Versuchen mit Jodsilberschichten beobachtet worden sind.

VI. Einfluss von Erregungs-, Entwicklungs- und Fixierzeit bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren.

Während nach den Tabellen 2 und 4 die Veränderung des Dichroismus einen reproduzierbaren typischen Verlauf zeigt, sind die Verhältnisse bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren weniger leicht zu untersuchen. Schon LUMIÈRE und SEYEWETZ¹⁾ geben bei der Beschreibung ihres physikalischen Paraphenylendiaminentwicklers an, dass die Zusammensetzung und die Einwirkungsdauer des Fixierbades, ebenso wie die Dauer des Wässerns vor der Entwicklung von grossem Einfluss auf das Resultat sind. Um die silberhaltige Substanz des latenten Bildes zu schützen, wird empfohlen, ein schwach ammoniakalisches Fixierbad und auch das nachfolgende Waschwasser möglichst kurze Zeit einwirken zu lassen. Es zeigte sich, dass auch auf den induzierten Photodichroismus die Dauer des Fixierens im ammoniakalischen Bad von Einfluss ist. Dies geht aus Tabelle 6 hervor, in der die dichrometrischen Messungen verschieden lange vorfixierter Platten eingetragen sind.

Das Vorzeichen war in allen Fällen negativ. Schon an dem Aussehen der Plattenstreifen war der zerstörende Einfluss der verlängerten Fixierdauer auf die Entwickelbarkeit zu erkennen. Nur im ersten Falle, bei dem der Streifen in $\frac{1}{2}$ Minute klar ausfixiert war und dann noch $\frac{1}{2}$ Minute nachbehandelt wurde, waren alle erregten Felder nach der 5 Minuten langen Entwicklung sichtbar. Bei den länger fixierten

¹⁾ LUMIÈRE und SEYEWETZ, loc. cit.

Tabelle 6. Rot-II-Erregung und Messung. Nach verschieden lange Fixierdauer mit verdünntem physikalischem Entwickler 5 Minuten entwickelt.

Fixierdauer	Erregung								
	1"	2"	4"	8"	15"	30"	1'	2'	4'
1 Min.	—	—	—	·01	·05	·11	·24	·30	·57
18 "	—	—	—	—	—	·01	·13	·22	·28 (?)
40 "	—	—	—	—	—	—	·00	·13	·68
70 "	—	—	—	—	—	—	—	·03	·53
130 "	—	—	—	—	—	—	—	·01	·28
15 Stund.	—	—	—	—	—	—	—	—	?

hörte die Sichtbarkeit etwa ein Feld vor dem ersten dichrometrisch messbaren auf. Nach 15stündigem Fixieren war auch das am stärksten erregte Feld nur ganz schwach sichtbar.

Optisch unterschieden sich die nach dem Fixieren entwickelten Felder sehr stark von den vorher entwickelten. Das Silber war in ihnen viel grobkörniger und zerstreute das Licht mit deutlich weisslicher Farbe, so dass die dichrometrische Messung erschwert wurde, weil das diffus zerstreute Licht durch den Analysator nicht ausgelöscht wurde. Die Messungen bei den am längsten erregten Feldern waren daher ziemlich unsicher. Diese Störungen waren besonders bei den deutlich trüben Gaslight-Plates vorhanden, weniger bei den klareren LIPPMANN-Platten.

Der Einfluss der Entwicklungsdauer nach vorherigem Fixieren auf den Dichroismus wurde an einigen Streifen untersucht, die nur 1 Minute fixiert waren (Tabelle 7).

Tabelle 7. Rot-II-Erregung und Messung. Verschiedene Dauer der Behandlung mit verdünntem physikalischen Entwickler nach kurzem Fixieren (ammoniakalisch).

Erregung	Entwicklung in Minuten				
	1·5	2·5	3·5	5	7
4'	+·02 (?)	—·06	—·23	—·57	?
2'	—·02	—·06	—·13	—·30	—·47 (?)
1'	—·04	—·10	—·12	—·24	—·23 (?)
30"	—·02	—·05	—·07	—·11	—·08 (?)
15"	·00	—·03	—·06	—·05	?
8"	—	—·02	—·02	—·01	?
4"	—	—	—	—	?
2"	—	—	—	—	?
1"	—	—	—	—	?

Die Uhmkerung des Vorzeichens bei kurzer Entwicklung und starker Erregung ist nicht ganz sicher. Sie gewinnt aber eine gewisse Stütze durch die Tendenz zur Umkehrung bei 2.5 Minuten Entwicklung. Die Messungen nach der längsten Entwicklung sind unsicher, weil die Flecken sehr dunkel und grobkörnig waren. Doch liegen scheinbar ähnliche Verhältnisse vor, wie in den Tabellen 2 und 4.

VII. Erregung feuchter Schichten.

Einige merkwürdige Beobachtungen ergaben sich bei Versuchen, als die empfindlichen Schichten nicht trocken, sondern feucht erregt wurden. Sie wurden unternommen, weil sich bei den früheren Untersuchungen des primären Photodichroismus grosse Veränderungen der Effekte beim Anfeuchten der Photochloridgelatineschichten gezeigt hatten. Da nun die Schicht bei der Entwicklung in den wässerigen Lösungen immer aufquillt, scheint es wahrscheinlich, dass sich die Veränderungen des Systems durch die polarisierte Erregung in ursprünglicherer Form erkennen lassen müssen, wenn das Licht auf die schon vorher gequollene Schicht wirkt.

Die Erregung fand, wie bei den früheren Serien mit Rot II statt. Vorher lagen die Streifen 2 Stunden in destilliertem Wasser, wurden feucht in den Erregungsrahmen (II. Mitteilung, S. 396) gelegt, nachdem durch Vorversuche festgestellt war, dass sie während der etwa 9 Minuten beanspruchenden Erregungsserie feucht bleiben. Nach der Erregung kamen die Streifen wieder in das Wasser und wurden gemeinsam mit physikalischem Entwickler normaler Zusammensetzung ohne vorheriges Trocknen übergossen. Nach bestimmten Zeiten wurden die einzelnen Streifen herausgenommen und mit saurem Fixierbad etwa 3 Minuten fixiert.

Tabelle 8. Rot-II-Erregung und Messung feuchter Gaslight-Plate. Entwicklung vor dem Fixieren.

Erregung	Entwicklung in Sekunden					
	15	25	40	60	90	150
4'	+ .04	+ .34	+ .59	+ .33	— .42	— 1.55
2'	—	+ .14	+ .02	— .30	— 1.95	— 2.72
1'	—	— .09	— .40	— 1.35	— 2.96	— 1.80
30"	—	— .11	— .78	— 1.44	— 1.43	— .70
15"	—	— .05	— .38	— .60	— .54	— .25
8"	—	—	— .15	— .45	— .26	— .06
4"	—	—	— .07	— .12	— .07	?
2"	—	—	— .02	— .06	— .04	?
1"	—	—	—	?	?	?

In dieser Tabelle wird ganz ausgesprochen eine Erscheinung beobachtet, die bei den früheren Serien nur angedeutet vorkam und die qualitativ in Fig. 5 in der üblichen Weise wiedergegeben ist, die Umkehrung des Vorzeichens des Dichroismus. Er ist bei kurzer Entwicklung und starker Erregung positiv, d. h. das entwickelte Silber ist in der Richtung der optischen Achse des photoanisotropen Systems durchlässiger für rotes Licht. Das positive Maximum kommt offenbar dadurch zustande, dass die Menge des dichroitischen Silbers, wie aus der sehr schwachen gelben Färbung hervorgeht¹⁾, bei den kurzen Entwicklungszeiten nur sehr gering ist. Der ganze Habitus der Veränderung bei zunehmender Entwicklungszeit deutet darauf hin, dass zwei Effekte gegeneinander verlaufen, und dass der negativierende mit zunehmender Entwicklungs- und Erregungszeit immer mehr überwiegt.

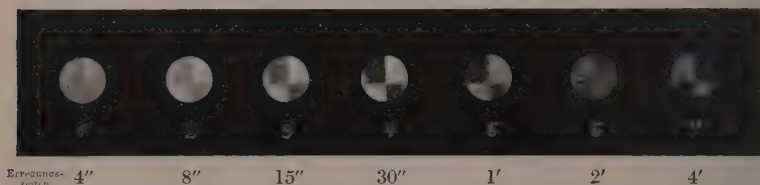


Fig. 5. Aussehen des Dichrometerfeldes für den 40'' entwickelten feucht erregten Streifen der Tabelle 8. Der bei wachsender Erregungszeit zunächst negative Dichroismus nimmt bis zu einem Maximum bei 30'' zu, wird dann kleiner und wechselt zwischen 1' und 2' sein Vorzeichen. Für negatives Vorzeichen sind die Quadranten II und IV, für positives I und III dunkel (II. Mitteilung, S. 394, Anm. 2). Vgl. das andere in Fig. 2, S. 93 für die trocken erregte Schicht dargestellte Verhalten. Feld 6 ist ein Beispiel für die hohe Empfindlichkeit der dichrometrischen Messanordnung, da hier der Dichroismus den niedrigen Wert $+0.0003$ hat. Trotzdem ist das charakteristische Aussehen des Feldes deutlich.

Das Minimum bei zunehmender Entwicklungszeit und schwächerer Erregung und die anomalen Erscheinungen an den durch ? angedeuteten Erscheinungen sind hier in analoger Weise wie in Tabelle 2 vorhanden.

Die Färbung nimmt in normaler Weise mit zunehmender Entwicklungszeit von Gelb über Gelbbraun, Rotbraun nach einem dunklen Schwarzbraun zu, und auch die Stärke der Färbung zeigt keine Anzeichen von irgendeiner Umkehr, die für den Dichroismus vorhanden

¹⁾ Einfachere Verhältnisse werden sich ergeben, wenn der relative Dichroismus DE bekannt wird. D bedeutet den Dichroismus und E die Gesamttextinktion des Silbers für eine bekannte Messfarbe.

ist. Das Densogramm sieht ganz ähnlich wie das in der Fig. 4 wiedergegebene aus. Es ist also nach diesen Versuchen sicher, dass man die photographischen Entwicklungsvorgänge mit den neuen Effekten viel feiner differenzieren kann, als mit den einfachen photographischen Operationen.

Der Nachweis, dass die Umkehrungserscheinungen wirklich direkt mit der Erregung der feuchten Schicht in Zusammenhang stehen, und nicht etwa mit der Entwicklung der nicht getrockneten Platte, geht aus dem in Tabelle 9 wiedergegebenen Versuch hervor, bei dem zwei Streifen feucht erregt wurden. Der eine wurde nach der Erregung wieder getrocknet und gemeinsam mit dem dauernd feucht gehaltenen entwickelt.

Tabelle 9. Rot-III-Erregung in feuchtem Zustand.

Entwicklung	1"	2"	4"	8"	15"	30"	1'	2'	4'	8'
feucht. . . .	—	—	— .09	— .42	— 1.02	— 1.54	— .44	+ .85	+ 1.77	+ 2.20
trocken. . . .	—	—	— .07	— .43	— .80	— .72	+ .18	+ 1.02	+ 1.32	+ 1.18

Da auch in der zweiten Reihe die Umkehrung des Vorzeichens eintritt, ist sie für die Erregung in feuchtem Zustand charakteristisch. Eine quantitative Übereinstimmung beider Reihen war wegen der Verschiedenheiten bei der Entwicklung nicht zu erwarten, da bei dem feuchten Streifen der Entwickler in das Wasser der Schicht hineindiffundieren musste, während bei dem vor der Entwicklung wieder getrockneten ganz andere Quellungserscheinungen eintraten.

Wie empfindlich der induzierte Photodichroismus gegen veränderte Quellungszustände der Gelatine ist, geht aus folgenden Versuchsserien (Tabelle 10) hervor, in der die Vergleichsstreifen in verschiedener Weise vorbehandelt waren. Ein Gaslight-Streifen wurde in gewohnter Weise trocken erregt, ein zweiter, nachdem er 24 Stunden in destilliertem Wasser gelegen hatte und vor der Erregung getrocknet war; ein dritter Streifen kam nach der Quellung feucht zur Erregung und wurde dann getrocknet. Alle drei Streifen (1 bis 3) kamen dann zusammen trocken in den physikalischen Entwickler. Eine zweite ganz gleiche Versuchsserie (4 bis 6) wurde chemisch entwickelt.

Nach diesem Versuch beeinflusst ein vorheriges Aufquellen der Schicht den Verlauf des Dichroismus nicht in seinem Habitus, wenn die Schicht trocken zur Erregung kommt. Bei physikalischer Entwicklung ist die Platte aber viel empfindlicher geworden, während

Tabelle 10. Rot-II-Erregung und Messung. Verschiedene Vorbehandlung. Entwickler verdünnt.

Entwicklungsart	Physikalisch			Chemisch		
Entwicklungszeit	90 Sekunden			60 Sekunden		
	1	2	3	4	5	6
Erregung	trocken erregt	vorher feucht dann trocken erregt	feucht erregt dann trocken	trocken erregt	vorher feucht dann trocken erregt	feucht erregt dann trocken
4 Minuten	-2.70	-4.90	+ .71	-1.18	-1.37	- .42
2 "	-2.60	-4.25	- .10	-1.20	-1.11	- .71
1 "	-2.85	-4.35	-1.02	-1.19	-1.12	-1.01
30 Sekunden	-1.75	-3.40	-1.09	-1.18	-1.02	- .91
15 "	- .95	-1.65	- .48	- .94	- .82	- .67
8 "	- .45	- .72	- .20	- .71	- .56	- .46
4 "	- .14	- .16	- .05	- .50	- .41	- .27
2 "	- .04	- .05	?	- .27	- .17	- .14
1 "	?	?	?	- .13	- .08	- .05

eine ähnliche Steigerung der Empfindlichkeit bei chemischer Entwicklung nicht erkennbar ist. Bei Erregung der feuchten Schicht tritt wieder die Umkehr des Vorzeichens bei physikalischer Entwicklung auf, während bei chemischer Entwicklung ein analoger Verlauf, allerdings ohne Positivierung, wie etwa in den lange entwickelten Streifen der Tabelle 8 vorhanden ist¹⁾.

VIII. Einfluss verschiedener Erregungsfarben.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden fast ausschliesslich bei Erregung mit rotem Licht durchgeführt, weil die Vorversuche gezeigt hatten, dass bei allerdings geringer Allgemeinempfindlichkeit die Erscheinungen des induzierten Photodichroismus im Rot am ausgesprochensten sind. Im folgenden soll der Einfluss verschiedener Spektralgebiete bei der Erregung behandelt werden.

Hierzu wurden Imperial Gaslight-Plates mit den S. 88 erwähnten Farbfiltern erregt. Sie waren so ausgewählt, dass das hauptsächlich wirksame Spektralgebiet immer weiter nach kürzeren Wellenlängen wandert. Wenn auch nach dem Diagramm Fig. 1 die Reinheit und

¹⁾ Eine Diskussion dieser Beobachtungen in Beziehung zu den bekannten „Wassereffekten“ an gewöhnlichen photographischen Schichten ist an anderer Stelle beabsichtigt.

Energie der ausgefilterten Gebiete sehr verschieden ist, so dass ein quantitativer Vergleich noch nicht möglich ist, ist die Veränderung des Habitus der Erscheinung unzweifelhaft zu erkennen. Da wie bei gewöhnlichen photographischen Schichten die „Empfindlichkeit“, und also die Färbung durch das Entwicklungssilber nach dem kurzwelligen Spektralgebiet stark zunahm, mussten die Entwicklungszeiten verschieden gewählt werden, damit der Dichroismus noch messbar blieb. Von einer Variation des Belichtungsintervalls wurde bei den Versuchen der Tabelle 11 abgesehen, so dass man sich im Blau und Ultraviolett schon im Gebiet starker Überexposition befindet, wenn bei denselben Belichtungszeiten im Rot noch das Stadium normaler Exposition vorhanden ist. Einige Handversuche mit blauer und ultravioletter Erregung, bei der das Licht durch Graufilter ungefähr auf $\frac{1}{1000}$ geschwächt war, zeigten aber, dass in diesen Fällen qualitativ ganz analoge Beziehungen des induzierten Photodichroismus zur Erregungszeit vorhanden waren. Es ist selbstverständlich, dass im weiteren Verlauf der Untersuchung für alle Spektralgebiete die Bedingungen in ähnlicher Weise wie für Rot zu variieren sind.

Tabelle 11. Imperial Gaslight-Plate. Farbiges Licht durch Filterreinigung (S. 88). Physikalische Entwicklung vor dem Fixieren. Entwicklungsdauer verschieden.

Erregungs- farbe	Entwicklungs- zeit in Sek.	Erregung									
		1"	2"	4"	8"	15"	30"	1'	2'	4'	8'
Rot I	180	—	—	—	?	— .02	— .05	— .27	— .90	— 1.74	— 3.95
Rot II	90	—	— .01	— .07	— .22	— .53	— 1.09	— 2.10	— 2.85	— 3.0	— 4.3
Rot III	90	— .13	— .35	— .78	— 1.57	— 2.50	— 3.55	— 3.75	— 4.15	— 7.05	— 9.85
gelb	130	—	—	—	—	—	—	— .01	— .02	+ .05	+ .31
blaugrün	75	—	—	—	—	.00	+ .10	+ .24	+ .53	+ .68	+ .28
blau	45	+ .01	+ .05	+ .05	+ .01	+ .01	+ .03	— .01	— .01	0	0
Ultraviolett	60	+ .03	+ .03	+ .02	+ .04	+ .03	0	0	0	+ .03	+ .10

Die auffallende neue Erscheinung ist die Umkehrung des Vorzeichens des Dichroismus beim Übergang von langwelligen zu kurzwelligen Farben. Im Blau und Ultraviolett sind die Effekte nur schwach, weil wir uns hier schon im Solarisationsgebiet befinden. Dies geht auch aus den schwankenden Werten bei stärkeren Belich-

tungen hervor. Dagegen ist der Dichroismus im Blaugrün ausgesprochen positiv, im Rot immer negativ und im Gelb liegt ein Übergangsgebiet von negativem zu positivem Dichroismus vor.

Es war von Interesse, auch das Verhalten feuchter Schichten in den verschiedenen Farben zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 eingetragen.

Tabelle 12. Imperial Gaslight-Plate, feucht erregt. Sonstige Bedingungen wie Tabelle 11.

Erregungs- farbe	Entwick- lungs- zeit in Sek.	Erregung									
		1"	2"	4"	8"	15"	30"	1'	2'	4'	8'
Rot I	120	—	—	—	—	—	—	— .08	— .21	— 1.1	— 2
Rot II	75	—	—	?	— .19	— .63	— 1.60	— 2.08	— .70	+ .60	+ 2
Rot III	60	—	—	— .09	— .42	— 1.02	— 1.54	— .44	+ .85	+ 1.77	+ 2
Gelb	100	—	—	—	—	—	—	—	+ .01	+ .21	+
Blaugrün	60	—	—	—	+ .02	+ .19	+ .50	+ .78	+ .10	— 1.76	— 2
Blau	45	+ .07	+ .10	± 0.00	— .06	— .14	— .51	— .70	— .87	— 1.02	— 1
Ultra- violett	45	+ .03	+ .04	+ .07	+ .07	+ .03	— .02	— .10	— .19	— .26	—

Beim Vergleich der Werte für den induzierten Photodichroismus an feucht erregten Schichten mit denen der Tabelle 11, zeigt sich sofort, dass in den Anfangsstadien der Erregung die Effekte die gleichen sind: Das Vorzeichen des Dichroismus ist für die langwelligen Farben negativ und für die kurzwelligen positiv. Während aber das Vorzeichen bei den trockenen Schichten im ganzen Belichtungsintervall dasselbe bleibt, kehrt es sich bei den feucht erregten nach einiger Zeit um. Diese Umkehrung des Vorzeichens bei Rot-erregung ist in Tabelle 8 schon beschrieben worden. Die Tabelle 12 zeigt aber, dass dies für fast alle Farben gilt. Die beiden Ausnahmen bei den sehr dunklen Farben Rot I und Gelb sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Energie innerhalb des Erregungsintervalls noch nicht für die Umkehrung ausreichte.

Die in den Tabellen 11 und 12 zum Vorschein kommende entgegengesetzte Wirkung des langwelligen und kurzwelligen Spektralgebiets ist ein neuer Fall der antagonistischen Wirkung von Rot und Blau bei photochemischen und photographischen Prozessen. Sie wurde

in noch reinerer Form von ELVEGÅRD¹⁾ für den primären Photodichroismus der Photochloride beobachtet, und es geht hieraus die nahe Beziehung zwischen dem primären und induzierten Photodichroismus hervor.

Es ist in Analogie zu den erwähnten Versuchen über den primären Photodichroismus durchaus zu erwarten, dass ein ziemlich enges Spektralgebiet existiert, in dem bei polarisierter Erregung überhaupt kein Photodichroismus entwickelbar ist. Photographisch interessant ist es nun, dass gerade im Grün, wo dies Umschlagsgebiet liegt, seit langer Zeit ein Empfindlichkeitsminimum fast aller photographischen Schichten ohne und mit Sensibilisierung beobachtet wird, das wegen der Einbuchtung der spektralen Schwärzungskurve als „Grünsattel“ bezeichnet wird. Es ist nicht ausgeschlossen, dass durch die genauere Untersuchung der hier beschriebenen Erscheinung die Ursachen dieses merkwürdigen „Grünsattels“ aufgefunden werden.

Versuche über den Einfluss der verschiedenen Farben auf die Imperial Gaslight-Plates mit chemischer und physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren ergaben weniger klare Effekte als mit physikalischer Entwicklung vor dem Fixieren. Die Tabellen sollen deshalb hier nicht mitgeteilt werden.

Bei der chemischen Entwicklung war der Dichroismus in den roten und gelben Farben wie in Tabelle 3 dauernd negativ. Im Blaugrün, Blau und Ultraviolett hatte sich so viel Entwicklungssilber abgeschieden, dass keine Messungen mehr möglich waren. Ausserdem waren die Platten weitgehend solarisiert. Versuche bei stark herabgesetzter kurzweiliger Belichtung ergaben schwachen negativen Dichroismus, der in ähnlicher Weise wie die Schwärzungskurve zu- und abnahm.

Bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren ergaben sich für die langwelligen Erregungsfarben dichroitische Effekte, die wie in Tabelle 6 immer negativ und stark abhängig von der Fixierzeit waren. Nach Erregung mit kurzweiligem Licht zeigten die Schichten sehr starke Solarisation mit doppelter Umkehr. Der schwache negative Dichroismus schwankte in derselben Art wie die sichtbare Färbung.

Ein wesentlicher Grund für die schwachen photodichroitischen Effekte im kurzweiligen Spektralgebiet ist in der Tatsache zu erblicken, dass die bisher behandelten Gaslight-Plates merklich getrübt

¹⁾ E. ELVEGÅRD, Diss. Leipzig 1929. Vgl. auch die folgende IV. Mitteilung.

waren und die diffuse Lichtzerstreuung und Depolarisation des Erregungslichts nimmt nach dem Violett stark zu. Dass aber auch im kurzwelligen Gebiet recht starke Effekte zu erhalten sind, geht schon aus den in der II. Mitteilung besprochenen ersten Messungen und aus den in Tabelle 13 zusammengestellten Versuchen hervor, die an ziemlich klaren Bromsilber-LIPPMANN-Platten ausgeführt wurden.

Tabelle 13. *AgBr*-LIPPMANN-VALENTA-Platten. Erregung mit verschiedenen Farben. Physikalische Entwicklung vor und nach dem Fixieren (Fixierdauer 5 Minuten); chemische Entwicklung. Entwickelte normaler Zusammensetzung.

Entwickler	Entwicklungs- dauer in Min.	Erregung								
		Rot III		Gelbgrün		Blau		Ultraviolett		
		2'	4'	2'	4'	2'	4'	1'	2'	4'
Physikalisch vor dem Fixieren	3	-1.52	-1.75	+ .60	+ .22	-.92	-.69	-.61	-.70	-1.0
Physikalisch nach dem Fixieren	6	-.17	-.16	-1.28	-1.00	?	?	?	?	-.6
Chemisch	1	—	—	-.04	+ .30	+ .35	+ .24	?	?	-.6

Die Farbfilter waren weniger abgestuft als bei den Versuchen der Tabellen 11 und 12, und zwar wurde Rot III, ein sehr helles Gelbgrün (3 cm³ Kupfersulfat, gesättigt + Gelbglas von Schott, Fig. 1 "Gelbgrün"), Blau und Ultraviolett verwendet. Alle Farben wirkten auf denselben Plattenstreifen, und je ein Streifen wurde physikalisch vor und nach dem Fixieren und chemisch entwickelt.

Die Messungen stammen aus einem früheren Stadium der Untersuchung und haben nur einen orientierenden Wert. Es ist zu erwarten, dass die Ergebnisse klarer werden, wenn sie mit reineren Licht und innerhalb eines weiteren Erregungsintervalls wiederholt werden. Deutlich erkennt man aber aus ihm das Auftreten des induzierten Photodichroismus in den kurzwelligen Spektralgebieten. Aus der Tatsache, dass diese nicht sensibilisierten LIPPMANN-Platten bei chemischer Entwicklung für das ziemlich helle Rot III überhaupt nicht empfindlich waren, sei hier nur hingewiesen.

Ebenso möge noch eine andere qualitative Erscheinung hier kurz erwähnt werden. Wenn man die LIPPMANN-Platten nach einem von LÜPPO-CRAMER¹⁾ angegebenen Rezept, besonders reich an einem Gemisch von $AgBr$ und AgJ , herstellte, wurden auf den physikalisch nach dem Fixieren entwickelten trockenen Plattenstreifen ausgesprochene Oberflächenfarben beobachtet. Diese metallischen Reflexionsfarben waren deutlich verschieden, je nachdem mit weissem, blauem oder ultravioletttem Licht erregt worden war. Die spezifische Wirkung der verschiedenen Farben zeigt sich daher auch ohne Polarisationsbeobachtungen. Hierüber soll später weiteres berichtet werden.

IX. Einfluss verschiedener Farben bei den Dichrometermessungen. Einfluss der Verstärkung.

Schon an früherer Stelle (S. 85) wurde darauf hingewiesen, dass eine erschöpfende Untersuchung des induzierten Photodichroismus nicht nur verlangt, dass die Erregung möglichst weitgehend variiert wird, sondern dass dasselbe auch für die Messung des Dichroismus gilt. Erst dann wird man Rückschlüsse auf die Form der entwickelten Silbermicelle ziehen können. Bis jetzt wurden die Messungen fast ausschliesslich in rotem oder weissem Licht gemacht. Einige orientierende Versuche über den Dichroismus in verschiedenen Farben sind in der Tabelle 14 zusammengestellt.

Es wurden einige Gaslight-Plattenstreifen, deren Dichroismus im Rot schon in Tabelle 10, S. 102, diskutiert wurde, auch im Grün und Blau gemessen. Als Farbfilter bei der Messung im Dichrometer wurden die Rot-Grün-Blaufilter von WRATTEN und WAINRIGHT für Dreifarbenphotographie verwendet. Sie waren bei der vorhandenen starken Dispersion des Dichroismus allerdings noch lange nicht rein genug, ermöglichten aber die orientierenden Versuche. Nach der Messung wurden dann die Plattenstreifen mit einem gewöhnlichen photographischen Quecksilberverstärker verstärkt und dann noch einmal gemessen. (Sie wurden zunächst mit Sublimatlösung ausgebleicht und dann mit Ammoniak geschwärzt.) Schon in der I. Mitteilung wurde darauf hingewiesen, dass durch eine solche Behandlung der reine primäre Photodichroismus vollkommen verschwindet. Für den induzierten Photodichroismus ist das natürlich nicht zu erwarten, da neues Silber in der Schicht entstanden ist.

¹⁾ LÜPPO-CRAMER, loc. cit., S. 86.

Tabelle 14. Streifen 4 und 1 trocken, Streifen 3 feucht rot erregt (vgl. Tabelle 10). Streifen 4 chemisch, Streifen 1 und 3 physikalisch vor dem Fixieren entwickelt. Alle Streifen im Rot, Grün und Blau (*a*, *b*, *c*), und dann nach der Quecksilberverstärkung im Rot (*d*) gemessen. Die *a*-Werte sind schon in Tabelle 10 enthalten.

enthalten.

Streifen Nr.	Messart	Mossfarbe	Roterregung									
			1"	2"	4"	8"	15"	30"	1'	2'	4'	
4 Trocken, chemisch entwickelt	a	Rot	.13	-.27	-.50	-.71	.94	1.18	1.19	1.20	1.18	
	b	Grün	.05	-.16	-.33	-.54	.83	.96	.92	.91	.88	
	c	Blau	?	+ .05	+ .10	+ .27	+ .38	+ .47	+ .57	+ .80	+ .83	
	d	Rot	?	-.02	-.08	-.07	.12	.12	.16	.23	.22	
	a/c		—	5.4	5.0	2.6	2.5	2.5	2.1	1.5	1.4	
	a/d		—	13.5	6.3	10.0	7.8	10.0	7.4	5.2	5.4	
1 Trocken, physikalisch entwickelt	a	Rot	—	-.04	-.14	-.45	-.95	1.75	2.85	2.60	2.70	
	b	Grün	—	?	?	-.19	-.41	.87	1.48	1.66	1.71	
	c	Blau	—	—	—	+ .15	+ .37	+ .56	+ .83	+ .82	+ .89	
	d	Rot	—	—	—	-.02	-.02	.06	.09	.10	.10	
	a/c		—	—	—	3.0	2.6	3.1	3.4	3.2	3.0	
	a/d		—	—	—	22	47	29	32	26	27	
3 Feucht, physikalisch entwickelt	a	Rot	—	—	-.05	-.20	-.48	1.09	1.02	.10	+ .71	
	b	Grün	—	—	—	-.04	-.11	.41	.79	.37	+ .13	
	c	Blau	—	—	—	+ .08	+ .15	+ .35	.16?	+ .40?	.30?	
	d	Rot	—	—	—	-.02	.03	.04	.02	1.00	+ .03	
	a/c		—	—	—	2.5	3.2	3.1	6.4?	—	2.4	

Es wurden die trocken im Rot erregten Streifen (4 und 1) der Tabelle 10 nach chemischer und physikalischer Entwicklung vor dem Fixieren, und der feucht erregte Streifen 3 nach physikalischer Entwicklung in der beschriebenen eingehenderen Weise untersucht. In der Tabelle ist der Dichroismus der unveränderten Streifen in den drei Farben und die verstärkten Platten im Rot eingetragen. Ausserdem wurde bei allen Streifen das Verhältnis der Dichrometerwerte für Rot und Blau (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens) bei den unveränderten Platten, und für die Rotwerte bei den unveränderten und verstärkten Streifen berechnet.

Dichrometrische Messungen nach Art der Tabelle 14 sind in verschiedener Hinsicht recht aufschlussreich. Sie zeigen, dass der Verlauf der Erscheinungen bei Kenntnis des Dichroismus nur in einer Farbe noch nicht erschlossen werden kann. So ist bei dem chemisch entwickelten Streifen 4 im Rot nach 30 Sekunden Erregungszeit eine Art Sättigung erreicht. Die Messungen im Blau belehren aber, dass dies nur scheinbar ist. Denn für diese Farbe nimmt der Dichroismus mit der Erregung dauernd zu. Im Grün zeigt sich ein flaches Minimum bei 30 Sekunden. Der Wechsel des Vorzeichens vom Rot zum Blau scheint allerdings eine ganz regelmässige Erscheinung zu sein.

Dass der Aufbau der anisotropen Silberteilchen bei chemischer und physikalischer Entwicklung verschieden ist, geht daraus hervor, dass das Verhältnis $\frac{a}{c}$ bei Streifen 4 mit zunehmender Erregungszeit immer kleiner wird, während es bei den beiden physikalisch entwickelten Streifen 1 und 3, die allerdings unter ganz verschiedenen Bedingungen erregt wurden, praktisch konstant ist. (Die Blauwerte $3c$ waren in den sehr dunklen letzten Feldern nur schwer messbar.) Auf der anderen Seite scheint es, dass das Verhältnis Rot:Grün (in der Tabelle nicht berechnet) bei chemischer Entwicklung ziemlich konstant ist, bei der physikalischen aber mit zunehmender Erregung deutlich abnimmt.

Der feucht erregte Streifen 3 der Tabelle 14 zeigt die nach Tabelle 8, S. 99, bekannte charakteristische Umkehrung des Vorzeichens mit zunehmender Erregung nicht nur für die Rotmessung, sondern auch für die anderen Farben und nach der Verstärkung. Die Zahlenwerte zeigen aber, dass der Wechsel des Vorzeichens für die drei Farben bei verschiedenen Erregungszeiten liegt.

Noch deutlicher geht der grosse Unterschied im Bau der anisotropen Teilchen bei chemischer und physikalischer Entwicklung aus den Werten für $\frac{a}{d}$ hervor, die die Veränderung des Dichroismus durch die „Verstärkung“ wiedergeben. Bei der chemischen Entwicklung ist der nach der Verstärkung noch erhaltene Bruchteil der induzierten Photoanisotropie viel bedeutender, als nach physikalischer Entwicklung. Es ist durchaus zu erwarten, dass Versuche der hier angedeuteten Art erheblich sicherer als einfache Schwärzungsmessungen die Entscheidung erbringen werden, in welcher Art die chemische Entwicklung verläuft. Hierauf wurde schon S. 97 hingewiesen.

X. Weitere Beobachtungen.

Wieder andere Zahlenwerte für den Photodichroismus erhält man, wenn nicht nur die Farben des Messlichts, sondern auch der Zustand der Schicht bei der Messung variiert wird. Es war schon aus der Untersuchung des primären Photodichroismus bekannt, dass er in einer trockenen Schicht anders war als in einer feuchten (vgl. I. Mitteilung, S. 384). Ganz ähnliche Verhältnisse treten auch beim entwickelten induzierten Photodichroismus auf. In vielen Fällen, aber nicht in allen, ist der gemessene Wert in der trockenen Schicht der höhere. Besonders starke Unterschiede wurden bei der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren beobachtet. In diesen Systemen fand auch beim Eintrocknen der Gelatineschichten eine Vertiefung der Farbe durch Verschiebung des Absorptionsgebiets nach Rot ein, wie es nach der Veränderung der „optischen Packungsdichte“ (vgl. I. Mitteilung, S. 384) beim Eintrocknen zu erwarten ist. Auch treten hier bei verschiedenen Erregungs- und Entwicklungszeiten sehr starke Veränderungen der Farbe des abgeschiedenen Silbers von Gelb über Rot bis Blau ein.

Diese Variabilität der Farbe war bei der physikalischen Entwicklung vor dem Fixieren und bei chemischer Entwicklung erheblich geringer. Das Silber hatte meistens eine gelbe bis braune Farbe, die sich durch das nachträgliche Fixieren und auch beim Trocknen nicht wesentlich änderte. Hand in Hand hiermit geht auch eine geringere Veränderung des gemessenen Dichroismus durch die Nachbehandlungen des Fixierens und Trocknens. Es liegen viel quantitative Messungen über diese Effekte vor, deren Wiedergabe unterbleiben soll, bis sich eine grössere Einheitlichkeit herausgestellt hat.

Rückschlüsse auf den Zustand der gefärbten Teilchen lassen diese Beobachtungen aber jetzt schon zu. Die Konstanz von Farbe und Dichroismus nach dem Fixieren zeigt nämlich, dass sie anderer Natur sind, wie die früher untersuchten angelaufenen Auskopierschichten, die gleichfalls aus Halogensilber und Silber in Gelatine bestanden. Diese Photochloridsysteme zeigten beim Fixieren und Ansuchen ganz charakteristische Verschiebungen der Farben und der primäre Photodichroismus verwandelte sich in sekundären.

Die Lebensdauer der induziert dichroitischen Effekte ist von derselben Grössenordnung, wie sie schon für den primären Photodichroismus beobachtet wurde. Wenn auch die Beobachtungsperiode erst einige Monate im Gegensatz zu Jahren beim primären Effekt betrug, so kann es als wahrscheinlich gelten, dass die Effekte in trockenen Gelatinesystemen quantitativ praktisch unveränderlich sind. Über die Beständigkeit des induzierten Photodichroismus in feuchten Schichten sind Versuche im Gange.

Diese Beständigkeit der photodichroitischen Systeme deutet darauf hin, dass in der Gelatine selbst innerhalb der kleinsten Abstände der Teilchen des färbenden Micells, die kleiner als die Lichtwellenlängen sind, die Deformationen, die durch die primäre Erregung den Teilchen aufgezungen sind, sich nicht merklich durch Diffusion ausgleichen.

XI. Schluss.

Es schien notwendig, die ersten quantitativen Messungen über den induzierten Photodichroismus an photographischen Schichten ausführlicher zu besprechen, als es sonst im Rahmen dieser Zeitschrift möglich ist. Trotzdem soll eine speziellere theoretische Diskussion der Ergebnisse hier unterbleiben, weil es sich zunächst nur um Anfangsbeobachtungen an einer neuen Erscheinung handelt, deren Komplikation sich wahrscheinlich bei erschöpfender Durchuntersuchung (vgl. S. 85) erheblich vergrössern wird.

Der allgemeine Habitus der Effekte, die sich im primären, sekundären und induzierten Photodichroismus optisch verfolgen lassen, ist von einer sehr mannigfaltigen spezifischen Variabilität, die an biologische Vorgänge erinnert. Die Ähnlichkeit scheint aber nicht nur eine äusserlich zufällige zu sein. Auf Grund zahlreicher weiterer Beobachtungen, über welche in den folgenden Mitteilungen berichtet werden soll, verstärkt sich vielmehr die Vermutung, die schon am Schluss der II. Mitteilung ausgesprochen wurde, dass sich hier eine wichtige

Zwischenstufe bei chemischen Vorgängen der Erkenntnis darbietet, die bis jetzt noch keine Beachtung gefunden hat. Sie tritt wahrscheinlich bei fast allen Vorgängen auf, die man als „spezifisch“ zu bezeichnen pflegt, und für die noch keine brauchbare Deutung existiert. Chemische und physikalische Elementarprozesse sind ihrer Natur nach unspezifisch. Man beobachtet aber in sehr zahlreichen Fällen durch sie hervorgerufene spezifische Veränderungen der Systeme, z. B. die hier beobachteten Anpassungen an Schwingungsrichtung und Farbe. Immer ist aber dann das System kolloidal. Wir vermuten nun, dass in allen diesen Fällen die primäre Wirkung des auflösenden Elementarprozesses in einer „Micellardeformation“ besteht, die schon am Schluss der I. Mitteilung definiert wurde. Da ein Micell als typisch amorphes, nicht kristallinisches Gebilde, das aus zahlreichen Einzelmolekülen besteht, in der verschiedenartigsten Weise deformierbar ist, so entspricht jedem Elementarprozess eine ganz bestimmte Deformierung des Micells, wodurch weitere Folgeprozesse in spezifischer Weise zum Ablauen gezwungen werden können. Bei einer durch polarisierte Bestrahlung bewirkten gerichteten Micellardeformation sind wir durch den primären Photodichroismus mit feineren Messmethoden imstande, die Veränderung des Micells selbst optisch zu verfolgen, und durch den induzierten Photodichroismus die weitere Beeinflussung der Folgeprozesse.

In den folgenden Mitteilungen werden neue Beobachtungen an primären Photodichroismus in Photochlorid- und Farbstoffschichten beschrieben werden, die weitere Einblicke in die Art der Micellardeformation ermöglichen.

Leipzig, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Instituts.

Mai 1929.

Über Para- und Orthowasserstoff.

Von

K. F. Bonhoeffer und P. Harteck.

aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie,
(Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 5. 29.)

Inhaltsangabe.

Einleitung. Theoretische Vorbemerkungen. — B. Versuchsmethode — C. Darstellung von reinem Parawasserstoff und Demonstrationsversuch mit Wasserstoff von 50 % Parawasserstoffgehalt. — D. Systematische Versuche über die Umwandlung von Orthowasserstoff in Parawasserstoff und umgekehrt. 1. Versuche bei normaler Dichte. a) Homogene Reaktion bei tiefen, mittleren und hohen Temperaturen. Heterogene Katalyse bei tiefen, mittleren und hohen Temperaturen. 2. Versuche bei hoher Dichte (hoher Druck, flüssiger Wasserstoff). — E. Versuche über Dampfdruck und Schmelzpunkt des Parawasserstoffs. — F. Versuche über chemisches und elektrochemisches Verhalten des Parawasserstoffs. — G. Versuche über das optische Verhalten des Parawasserstoffs. — H. Nicht interkombinierende Systeme bei anderen Molekülen.

A. Einleitung.

Wir haben in einigen kurzen Mitteilungen bereits über Versuche berichtet, in denen es uns gelungen ist, die Zerlegbarkeit des gewöhnlichen Wasserstoffs in zwei Komponenten experimentell nachzuweisen¹⁾. Die eine der beiden Komponenten (Parawasserstoff) liess sich leicht darstellen. Wir konnten eine Reihe ihrer Eigenschaften untersuchen. Das von uns gewonnene experimentelle Material lässt jetzt eine eingehendere Darstellung zu.

Die beiden Wasserstoffarten, aus denen der normale Wasserstoff besteht, sind von der neuen Quantentheorie vorausgesagt worden.

Wesentlich für diese Erkenntnis, die nur schrittweise gewonnen wurde, war dabei erstens der sogenannte Intensitätswechselsatz in Molekülspektren von MECKE²⁾ und seine Deutung auf Grund der Quantenmechanik von HEISENBERG³⁾ und HUND⁴⁾, und zweitens der

¹⁾ K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 1929. Naturwiss. 17, 182, 321. 1929. Vgl. auch A. EUCKEN, Naturwiss. 17, 182. 1929. R. MECKE, Physikal. Ztschr. 25, 597. 1924. Z. Physik 31, 709. 1925. ³⁾ W. HEISENBERG, Z. Physik 41, 239. 1927. ⁴⁾ F. HUND, Z. Physik 42, 93. 1927.

von EUCKEN¹⁾ und anderen gemessene Rotationsabfall der spezifischen Wärmen und seine Deutung durch DENNISON²⁾.

Zur Erleichterung des Verständnisses sei kurz der bekannte Zusammenhang hier wiederholt. Betrachtet man ein molekulares Gebilde, das mehrere Teilchen derselben Art in gleicher Bindung enthält, wie z. B. ein Atom, das mehrere Elektronen besitzt, oder ein Molekül, in dem sich gleiche und gleichgebundene Atome befinden, so treten nach HEISENBERG¹⁾ in der neuen Quantentheorie besondere Verhältnisse auf. Wir besprechen der Einfachheit halber nur Fälle, bei denen zwei gleiche Teilchen vorhanden sind, d. h. also von den Atomen das Helium und von den Molekülen die zweiatomigen. Von diesen soll uns insbesondere das Wasserstoffmolekül beschäftigen.

Die Eigenfunktionen der SCHRÖDINGERSchen Differentialgleichung von solchen Gebilden zeichnen sich durch gewisse Symmetrieeigenschaften aus. Behandeln wir die Teilchen — Elektronen im Heliumatom, Atomkerne im zweiatomigen Molekül — als exakt gleich, so zerfallen nämlich die Eigenfunktionen, die Funktionen sämtlicher Koordinaten sämtlicher Teilchen sind, in zwei Systeme. Vertauscht man die Koordinaten der beiden gleichen Teilchen, so bleibt im einen System das Vorzeichen der Eigenfunktion erhalten (symmetrisches System), im anderen System kehrt es sich dagegen um (antisymmetrisches System). So lautet z. B. die Eigenfunktion des symmetrischen Heliumsystems (Parhelium) angenähert:

$$\psi^-(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(x_1 y_1 z_1) \psi_b(x_2 y_2 z_2) + \psi_a(x_2 y_2 z_2) \psi_b(x_1 y_1 z_1) \},$$

wobei ψ_a und ψ_b Wasserstoffeigenfunktionen in verschiedenen Quantenzuständen, x_1, y_1, z_1 bzw. x_2, y_2, z_2 die Koordinaten der beiden Elektronen bedeuten. Vertauscht man x_1 mit x_2 , y_1 mit y_2 usw., so behält die Funktion ψ^+ ihr Vorzeichen.

Die angenäherte Funktion des antisymmetrischen Systems (Orthohelium) heisst:

$$\psi^-(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(x_1 y_1 z_1) \psi_b(x_2 y_2 z_2) - \psi_a(x_2 y_2 z_2) \psi_b(x_1 y_1 z_1) \}.$$

Das Vorzeichen kehrt sich beim Vertauschen von x_1 mit x_2 usw. um.

¹⁾ A. EUCKEN, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 1912, S. 141.

²⁾ P. M. DENNISON, Proc. Royal Soc. London 115, 483. 1927.

Die Bewegungen der Kerne im Wasserstoffmolekül kann man durch die Rotationsbewegung einer starren Hantel idealisieren¹⁾. Betrachten wir die Rotationsbewegung um eine raumfeste Achse²⁾, so tritt auch hier wieder ein symmetrisches und ein antisymmetrisches Eigenfunktionssystem als Lösung der SCHRÖDINGERSchen Gleichung auf. Wählt man als Koordinaten den Drehwinkel φ der Kernverbindungslinie, so lauten die Eigenfunktionen des symmetrischen Systems (Parasystems)

$$\psi^+ = \begin{cases} \sin \\ \cos \end{cases} n\varphi,$$

wobei $n = 0, 2, 4 \dots$, die des antisymmetrischen (Orthosystems)

$$\psi^- = \begin{cases} \sin \\ \cos \end{cases} n\varphi,$$

wobei $n = 1, 3, 5, 7 \dots$ ist. Hierbei bedeutet n die Rotationsquantenzahl. Einer Vertauschung der Kernkoordinaten entspricht eine Veränderung von φ um π . Man sieht unmittelbar, dass dabei das antisymmetrische System das Vorzeichen ändert, das symmetrische dieses beibehält. Wesentlich ist nun, dass zwischen einem antisymmetrischen und einem symmetrischen System keine Übergänge stattfinden können. Jedes System besteht für sich isoliert. Das Integral, erstreckt über den gesamten Konfigurationsraum τ ,

$$\int (\Sigma x) \psi^+ \psi^- d\tau,$$

das in erster Näherung die Intensität eines Übergangs zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Systemen misst, ist exakt gleich Null.

Aber auch alle höheren Momente, die Strahlungsübergänge veranlassen könnten, verschwinden. Daher darf auch durch Stoss kein Übergang vorkommen. Dieses Übergangsverbot ist strenger, als irgend ein anderes der alten Quantentheorie.

Zu der Existenz der beiden Systeme und dem Übergangsverbot zwischen ihnen ist nun folgendes zu bemerken. In den voranstehenden Ausführungen sind die Elektronen als einfache Punktladungen behandelt, ohne dem Vorhandensein ihres magnetischen Moments Rechnung zu tragen. Dieses Moment modifiziert aber die Überlegungen in ganz bestimmter Weise. Erfahrungsgemäss ist das Parasystem des Heliums ein Singulettpektrum, das Orthosystem ein Triplettpektrum.

¹⁾ Von der Schwingungsbewegung der Kerne können wir absehen (HEISENBERG, loc. cit.). ²⁾ Für den Rotator mit freier Achse gilt alles analog.

Im Bilde der Atommodelle heisst das: Im symmetrischen (Parasystem) stehen die Elektronenmagnete antiparallel, im antisymmetrischen (Orthosystem) parallel. Man kann leicht zeigen, dass gerade diese Tatsache den Forderungen des PAULI-Prinzips entspricht. Erfahrungsgemäss tritt andererseits das Parasystem des Wasserstoffspektrums mit dem dritten Teil der Intensität des Orthospektrums auf [Intensitätswechselsatz von MECKE¹⁾]. Es liegt nun nahe, mit HEISENBERG²⁾ und HUND³⁾ dieses Intensitätsverhältnis 1:3 durch die Annahme zu erklären, dass die dreifache Intensität durch das Zusammenfallen dreier Linien entsteht, und dass ähnliche Verhältnisse wie beim Heliumatom vorliegen. Nimmt man nämlich an, dass dem Wasserstoffkern analog dem Elektron ein magnetisches Moment zukommt, und wendet man das PAULI-Prinzip auch auf die Kerne an, so erhält man das Intensitätsverhältnis der Paralinien zu den Ortholinien direkt gleich 1:3⁴⁾. Man kann also sagen, dass das PAULI-Prinzip fordert, dass die mit geraden Rotationsquantenzahlen rotierenden Moleküle antiparallel gestellte Kernmagnete haben (Parawasserstoff), die mit ungeraden rotierenden parallel gestellte Kernmagnete (Orthowasserstoff), und dass die Erfüllung dieser Forderung sich in dem von MECKE beobachteten Intensitätswechsel ausdrückt.

Durch das Vorhandensein des magnetischen Moments wird die Strenge des Übergangsverbots gemildert. Die magnetischen Kräfte bewirken, dass die oben betrachteten Eigenfunktionen nicht mehr exakt symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind. Auch dieses steht in Einklang mit der Erfahrung, da beim Helium schwache Übergänge sowohl durch Strahlung wie durch Stoss bekannt sind.

Auf die Frage, wie streng das Übergangsverbot zwischen Ortho- und Parasystem beim Wasserstoff ist, hat DENNISON eine Antwort gegeben⁵⁾. Im Anschluss an eine Arbeit von HUND⁶⁾ untersuchte er den von EUCKEN⁷⁾ u. a. gemessenen Rotationsabfall der spezifischen Wärme. Bekanntlich war es früher trotz vieler Versuche nicht gelungen, den gefundenen Verlauf der spezifischen Wärme zu deuten. DENNISON zeigte nun zunächst, dass mit dem von der Bandenanalyse gelieferten neuen Wert des Trägheitsmoments⁸⁾ nach den bisherigen Methoden der Verlauf nicht einmal qualitativ wiedergegeben wird.

¹⁾ R. MECKE, loc. cit. ²⁾ W. HEISENBERG, loc. cit. ³⁾ F. HUND, loc. cit.

⁴⁾ Die Kleinheit der magnetischen Kräfte der Kerne reicht für eine Aufspaltung nicht aus. ⁵⁾ D. M. DENNISON, loc. cit. ⁶⁾ F. HUND, loc. cit. ⁷⁾ A. EUCKEN, loc. cit.

⁸⁾ TAKEO HORI, Z. Physik 44, 834. 1927.

Die theoretische Kurve gibt im Gegensatz zur experimentellen ein scharfes Maximum, wie es auf einer graphischen Darstellung, die einer Arbeit von Herrn BEUTLER¹⁾ entnommen ist, zu sehen ist.

Nimmt man dagegen an, der gewöhnliche Wasserstoff sei ein Gemisch von Para- und Orthowasserstoff im Verhältnis 1:3, und dieses Verhältnis verändere sich bei sinkender Temperatur während der Messung der spezifischen Wärme nicht, so gelangt man zu exakter Übereinstimmung. Das Verhältnis 1:3 für die Mischung von Para- und

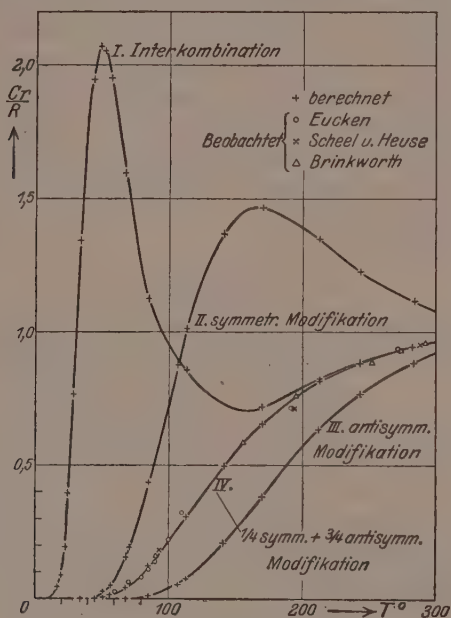


Fig. 1. Die Rotationswärme des Wasserstoffs.

Orthowasserstoff bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen entspricht der Gleichgewichtseinstellung. Man kann, da man das Trägheitsmoment und die statischen Gewichte der einzelnen Rotationsquantenzustände kennt, für jede Temperatur das Gleichgewichtsverhältnis angeben. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht von 1:3 allmählich immer mehr zugunsten von Parawasserstoff. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist es (je nach

¹⁾ H. BEUTLER, Z. Physik 50, 581. 1928.

dem Sauerstoffgehalt) annähernd 1:1, bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs 99·7:0·3. Die Annahme DENNISONs, dass bei der Messung der spezifischen Wärme der Wasserstoff auch bei tiefen Temperaturen Para- und Orthowasserstoff im Verhältnis 1:3 enthalte, bedeutet also, dass sich während der Dauer der Messung keine Tendenz zur Einstellung des Gleichgewichts bemerkbar macht, und dass der untersuchte Wasserstoff ein nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches System ist. Nach dieser Theorie sollte sich also die spezifische Wärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen möglicherweise im Laufe der Zeit ändern. Einem Vorschlag von DENNISON folgend, hat EUCKEN¹⁾ dies geprüft. Seine ersten positiven Ergebnisse veröffentlichte er in unmittelbarem Anschluss an unsere Mitteilung in den Naturwissenschaften, welche einen kurzen Auszug des gleichzeitig eingereichten Akademieberichts darstellt²⁾. Uns lag daran, eine möglichst handliche und für Verwendung kleiner Gasmengen geeignete Methode des Nachweises zu finden. Diese bot sich in einer Wärmeleitfähigkeitsmessung.

B. Versuchsmethode.

Die Wärmeleitfähigkeit eines Gases lässt sich bei beschränkter Gasmengen viel bequemer und, wenn es nur auf Relativzahlen ankommt, auch genauer messen als die spezifische Wärme. Die Wärmeleitfähigkeit λ ist ceteris paribus der spezifischen Wärme c_v proportional und mit ihr verknüpft durch die Gleichung (1)

$$\lambda = k \cdot \eta \cdot c_v, \quad (1)$$

wobei η die innere Reibung und k einen Zahlenfaktor von der Grössenordnung 1 darstellt. k ist für jedes Gas etwas verschieden. Für reinen Parawasserstoff folgt aus (1)

$$\lambda_{\text{para}} = \frac{k_{\text{para}} \cdot \eta_{\text{para}} \cdot c_{v\text{para}}}{k_{\text{normal}} \cdot \eta_{\text{normal}} \cdot c_{v\text{normal}}} \cdot \lambda_{\text{normal}},$$

oder, da mit guter Näherung sicherlich $\eta_{\text{para}} = \eta_{\text{normal}}$ ist:

$$\lambda_{\text{para}} = \frac{k_{\text{para}}}{k_{\text{normal}}} \cdot \frac{c_{v\text{para}}}{c_{v\text{normal}}} \cdot \lambda_{\text{normal}}. \quad (2)$$

¹⁾ A. EUCKEN, Naturwiss. 17, 182. 1929. ²⁾ Bereits im Dezember letzten Jahres veröffentlichte GIAUQUE (J. Amer. Chem. Soc. 50, 3221. 1928) einen Versuch, der von der Annahme eines verschiedenen Dampfdrucks der beiden Modifikationen ausging und die DENNISONsche Theorie auf diese Weise prüfen sollte. Wegen der Kleinheit des beobachteten Effektes misslang aber die Sicherstellung seiner Realität. Wir gehen weiter unten auf diesen Versuch ein.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit bedienten wir uns der Methode von SCHLEIERMACHER. Nach ihr wird ein Draht von bestimmter Dicke in einem zylindrischen Gefäss gespannt, in welchem sich das, auf seine Wärmeleitfähigkeit zu untersuchende Gas befindet. Das Gefäss wird temperaturkonstant gehalten. Der Draht wird elektrisch erhitzt, seine Temperatur wird aus dem Widerstand bestimmt. Die Stromstärke wird gemessen. Aus den geometrischen Dimensionen, der im stationären Zustand hineingeschickten elektrischen Energie und der Temperatur des Drahtes lässt sich die Wärmeleitfähigkeit errechnen.

Das Messgefäss (Fig. 2) bestand aus Glas und war zur Vermeidung von Konvektionsströmen möglichst eng. Die Stromzuführung des Messgefässes bestand aus 0.3 mm starkem Kupferdraht. An diese war als Messdraht ein WOLLASTON-Draht angelötet. Er wurde bis 2 cm Entfernung von der Lötstelle abgeätzt. Damit die Lage des WOLLASTON-Drahtes sich nicht im Laufe der Versuche änderte, war er durch zwei Ösen gezogen und durch eine kleine Glasperle gespannt. Ein abgeätzter WOLLASTON-Draht von 0.01 mm Stärke wird durch eine Glasperle von einigen Milligramm Gewicht nicht gefährdet.

Das Messgefäss wurde in ein Bad von flüsigem Wasserstoff getaucht. Bekanntlich ist die Wärmeleitfähigkeit von Gasen sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Diese Fehlerquelle kam bei dieser Arbeitsweise in Wegfall, weil bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs nur He-

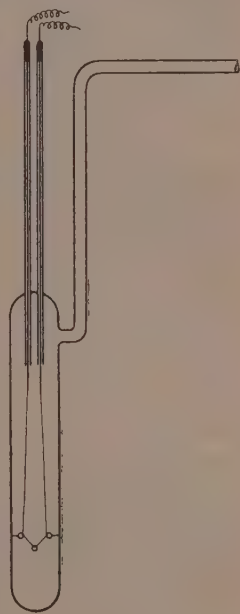


Fig. 2.

lium und Neon einen messbaren Dampfdruck besitzen. Da aber erst von 100° abs. an die Wärmeleitfähigkeiten von Ortho- und Parawasserstoff sich gut messbar unterscheiden, so mussten wir den Messdraht stark erhitzen. Es erwies sich als günstig, ihn auf etwa 200° abs. zu heizen. Damit trotz so starker Temperaturdifferenzen keine Konvektion auftritt, welche ein genaues Messen unmöglich macht, wurde bei 40 mm Druck gearbeitet. Dann besitzt das Gas eine genügende Zähigkeit und die Dichte ist immerhin noch so gross, dass die Wärmeleitfähigkeit noch nicht sehr vom Druck abhängig ist. Dieser wurde mit einem Quecksilbermanometer genau bestimmt und etwaige kleine Abweichungen vom Normal-

druck (40 mm) durch ein empirisches Korrektionsverfahren berücksichtigt. Der Widerstand des Messgefässes wurde in einer WHEATSTONEschen Brückenordnung gemessen. An die Brücke wurde eine stet konstante und mit einem Normalelement kontrollierte Spannung von etwa 12 Volt gelegt. Sie wurde von einer Akkumulatorenbatterie von hoher Kapazität geliefert und ihre kleinen Schwankungen durch entsprechende Änderung eines vorgeschalteten Schiebewiderstands kompensiert. Die Brücke war $10:1000\ \Omega$ geschaltet, damit durch den Kurbelwiderstand möglichst wenig Strom floss. Der Messdraht hatte bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs $32.21\ \Omega$. Durch die an die Brücke angelegten 12 Volt stieg er infolge Temperaturerhöhung auf $111.85\ \Omega$; dies entspricht einer Temperatur von 203.9° abs.

Wie sich im Laufe der Arbeit zeigen wird, gelang es uns, reinen Parawasserstoff herzustellen. Da die Wärmeleitfähigkeit des reinen Parawasserstoffs im fraglichen Temperaturgebiet grösser ist als die des normalen, kann sich der Draht nur weniger stark erhitzen. Wir beobachteten bei der gleichen angelegten Spannung $106.25\ \Omega$, dies entspricht einer Temperatur von 191.6° abs. Die Widerstände, welche bei beliebigen Mischungsverhältnissen gefunden werden, liegen zwischen 111.85 und $106.25\ \Omega$. Man kann, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, nach der Gesellschaftsrechnung aus dem beobachteten Widerstand direkt das Mischungsverhältnis von Orthowasserstoff zu Parawasserstoff errechnen. So würde z. B. ein gemessener Widerstand von $109.26\ \Omega$ einem Mischungsverhältnis von $40.5:59.5$ Ortho- zu Parawasserstoff entsprechen. Die letzte gemessene Stelle des Widerstands ist noch sicher, so dass das Mischungsverhältnis auf $1/_{00}$ angegeben werden kann.

Diese Konzentrationsbestimmungsmethode wurde, wenn nicht anders erwähnt, allen Angaben zugrunde gelegt. Die Gewähr für die hier angenommene Reinheit des Parawasserstoffs ergibt sich aus den Darstellungen auf S. 123.

Eine zweite Berechnung des Mischungsverhältnisses lässt sich approximativ direkt auf Grund der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten durchführen, indem man die Werte der spezifischen Wärmen von Parawasserstoff (theoretisch berechnet) und gewöhnlichem Wasserstoff, sowie die von EÜCKEN¹⁾ gemessene Wärmeleitfähigkeit des gewöhnlichen Wasserstoffs zugrunde legt. Die so ermittelten Konzentrationen können nicht Anspruch auf die Genauigkeit machen, die

¹⁾ A. EÜCKEN, Physikal. Ztschr. 14, 324. 1913.

man mit obiger Berechnungsweise erreicht. Sie stehen aber innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit dieser im Einklang und beweisen dadurch die Berechtigung des obigen rein empirischen Verfahrens. Im übrigen ist die direkte Berechnung vom gaskinetischen Standpunkt aus von Interesse, da sie eine Prüfung und Bestätigung der EUCKENSchen Theorie der oben erwähnten Wärmeleitfähigkeitskonstanten k liefert.

Wir führen diese Rechnungen hier nicht im einzelnen durch, sondern geben sie nur in ihren Hauptzügen wieder.

Die abgeleitete Wärmemenge Q_{normal} des Drahtes in Wasserstoff ist gegeben durch

$$Q_{\text{normal}} = C \int_{T_0}^{T_{\text{normal}}} \lambda_{\text{normal}} dT, \quad (3)$$

wobei C nur von der geometrischen Anordnung abhängt²⁾, T_0 die Badtemperatur, T_{normal} die Drahttemperatur bedeutet. Für die abgeleitete Wärmemenge im Parawasserstoff Q_{para} gilt analog

$$Q_{\text{para}} = C \int_{T_0}^{T_{\text{para}}} \lambda_{\text{para}} dT \quad (4)$$

oder nach Gleichung¹⁾

$$Q_{\text{para}} = C \int_{T_0}^{T_{\text{para}}} \lambda_{\text{normal}} \frac{k_{\text{para}}}{k_{\text{normal}}} \cdot \frac{c_{v \text{ para}}}{c_{v \text{ normal}}} dT, \quad (5)$$

nach EUCKENS²⁾ Messungen gilt ungefähr

$$\lambda_{\text{normal}} = \alpha T, \quad (6)$$

wobei α temperaturunabhängig ist. Die EUCKENSche Theorie über den Anteil der inneren Energie an der Wärmeleitfähigkeit gestattet, λ_{para} und k_{normal} in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darzustellen. Sie sind bei hohen Temperaturen beide gleich etwa 1.9, bei niedrigeren gleich 2.5 und fallen verschieden schnell ab. Die Übereinstimmung des theoretisch gefundenen Werts von k_{normal} mit dem experimentellen Wert ist aber nicht genau, und es ist daher dieselbe Unsicherheit in unserem Rechnungsverfahren zu erwarten. Aus (3), (5) und (6) erhält man

$$Q_{\text{para}} = Q_{\text{normal}} \frac{2 \int_{T_0}^{T_{\text{para}}} T \frac{k_{\text{para}}}{k_{\text{normal}}} \frac{c_{v \text{ para}}}{c_{v \text{ normal}}} dT}{T_0^2 - T_{\text{normal}}^2}. \quad (7)$$

¹⁾ J. LANGMUIR, Physical Review 34, 407. 1912.
Ztschr. 14, 324. 1913.

²⁾ A. EUCKEN, Physikal.

Hier sind alle Daten bekannt, bis auf die obere Grenze T_{para} des Integrals und Q_{para} . Q_{para} ist aber seinerseits in bekannter Weise von T_{para} , der Drahttemperatur, abhängig, da bei konstanter Spannung die in den Draht hineingeschickte Energie Q_{para} durch den Widerstand des Drahtes, welcher von T_{para} abhängt, gegeben ist. Durch schrittweise Annäherung lässt sich Gleichung (7) lösen, wenn das Integral ausgewertet ist. Dies geschah auf graphischem Wege.

Im oben erwähnten Falle erhitze sich der Messdraht in gewöhnlichem Wasserstoff auf die Temperatur T_{normal} von 203.9° abs. Daraus errechnet sich für dasselbe Gefäß und denselben Druck von reinem Parawasserstoff mit diesem Näherungsverfahren eine Temperatur von 193.9° abs. Das Experiment ergab eine Temperatur von 191.6° , also eine noch etwas grössere Wärmeleitfähigkeit des Parawasserstoffs. Die Übereinstimmung kann aber in Anbetracht der hier eingehenden Fehlermöglichkeiten nicht besser erwartet werden.

C. Darstellung von reinem Parawasserstoff.

Wir beginnen unsere Beschreibung mit einer Methode, die zur Darstellung von reinem Parawasserstoff (99.7%) geeignet ist.

Ein Quarzgefäß (etwa 50 cm^3) wird mit Adsorptionskohle beschickt. Die Adsorptionskohle wird im Vakuum bei Rotglut ausgeglüht (etwa $\frac{1}{4}$ Stunde), bis die anfangs starke Gasabgabe nachgelassen hat. Darauf lässt man das Gefäß erkalten und füllt mit gewöhnlichem reinem Wasserstoff auf Atmosphärendruck aus. Dann bringt man das Gefäß mit der Adsorptionskohle in ein Bad von flüssiger Luft und lässt sie sich bei Atmosphärendruck sättigen. Ist die Adsorption schwach geworden, so wechselt man das Bad mit flüssiger Luft gegen eines mit flüssigem Wasserstoff aus. Nach Verlauf von $\frac{1}{4}$ Stunde sind auf diese Weise etwa 8 Liter Wasserstoff adsorbiert. Das Gefäß überlässt man dann weitere 10 Minuten sich selbst. Das jetzt von der Kohle bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs abgepumpte Gas ist praktisch reiner Parawasserstoff. Man kann sogar ohne grosse Gefahr für die Reinheit noch weitere Mengen aus der Adsorptionsschicht befreien, indem man vorsichtig durch Senken des Bades, die Temperatur etwas steigen lässt. Es hat den Anschein, als ob das adsorbierte Gas dann abgegeben wird, noch bevor es sich in das der höheren Temperatur entsprechende Gleichgewicht eingestellt hat. Im Gleichgewicht enthält der Wasserstoff bei etwa 30° abs. 5% Orthowasserstoff.

Tabelle 1 gibt die allmähliche Einstellung des Gleichgewichts bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs wieder. Die Einstellung erfolgt nicht momentan (!). Die Tatsache, dass nach 20 Minuten das Konzentrationsverhältnis völlig konstant wird, zeigt, dass von dieser Zeit ab das Gleichgewicht als erreicht angesehen werden kann. Dieses Gleichgewicht liegt aber nach der Theorie bei 99.7%, so dass kein Zweifel bestehen kann, dass man mit dieser Methode 99.7%igen Parawasserstoff erhalten kann. In der ersten Kolonne der Tabelle 1 ist die Wartezeit in Minuten eingetragen, in der zweiten Kolonne stehen die gemessenen Widerstände des Messdrahtes, in der dritten die daraus berechneten Konzentrationen an Parawasserstoff, der Wert in eckigen Klammern zeigt die Verhältnisse für normalen Wasserstoff.

Tabelle 1.

Minuten	Widerstand in Ω	Parawasserstoff- gehalt in Prozent
[—]	111.85	25]
5	107.13	88
10	106.35	98.3
15	106.27	99.3
20	106.25	99.7
120	106.25	99.7

Tabelle 2 zeigt die Verhältnisse bei allmählichem Senken des Bades, wo grössere Gasmengen befreit werden. Das abgegebene Gas wurde der Reihe nach in vier verschiedene Glasballons, die erste Portion in einen 8-Liter-Ballon, die drei weiteren in kleinere eingegeben und dann ihr mittlerer Gehalt an Parawasserstoff bestimmt. Insgesamt waren 9 Liter Wasserstoff adsorbiert worden.

Tabelle 2.

Abgegebene Menge H_2 im Liter	Widerstand in Ω	Parawasserstoff- gehalt in Prozent
4	106.40	97.7
1	106.45	97.0
1	106.70	93.7
1	107.07	88.7

Der von uns im Laufe der Versuche benötigte Parawasserstoff wurde stets nach dieser Methode hergestellt. Auch von verschiedenen anderen Seiten sind Arbeiten über Parawasserstoff mit dieser Methode im Gang¹⁾.

¹⁾ Siehe z. B. die Diskussionsbemerkung von K. CLUSIUS zu dem Vortrag von P. HARTECK auf der diesjährigen Bunsengesellschaft (Z. Elektrochem. 1929).

Demonstrationsversuch mit Wasserstoff, der 50 % Parawasserstoff enthält

Mit einer sehr einfachen Versuchsanordnung kann man die Umwandlung der beiden Wasserstoffarten auf folgende Weise demonstrieren.

Wasserstoff, der einer gewöhnlichen Bombe entnommen ist, und an den keine besonderen Anforderungen an Reinheit gestellt zu werden brauchen, strömt durch ein Rohr, das etwa 400 cm^3 Adsorptionskohle enthält und vollständig in flüssige Luft versenkt ist. Die Kohle ist vor dem Versuch im Wasserstoffstrom auszuheizen. Vor das Rohr schaltet man zweckmässig eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure als Blasenähler. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt etwa 200 cm^3 pro Minute. Bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit kommt man mit kleineren Mengen Kohle aus.

Nach den bisherigen Anschauungen ist diese Methode ein Verfahren, um Wasserstoff zu reinigen, da die Adsorptionskohle alle üblichen Verunreinigungen durch Adsorption zurückhält. Dass in Wirklichkeit der Wasserstoff dabei verändert wird, und dass aus dem Verhältnis Parawasserstoff zu Orthowasserstoff von 1:3 ein solches von 1:1 wird, kann man leicht zeigen. Durch ein Dreiwegestück leitet man den Strom das eine Mal durch einen Hahn direkt in ein Wärmeleitfähigkeitsgefäss, das andere Mal gleichfalls durch einen Hahn auf dem Umweg über einen Platinkontakt. Der Kontakt besteht aus etwa 1 g Platinmohr, das sich in einem kleinen U-Rohr befindet durch welches der Wasserstoff streicht. Das Wärmeleitfähigkeitsgefäss dessen Draht durch eine 12-Volt-Batterie geheizt wird, steckt in einen DEWAR-Becher mit flüssiger Luft. Der Widerstandsunterschied des Drahtes, je nachdem der direkt von der Kohle kommende oder der über das Platinmohr geleitete Wasserstoff ihn umspült, ist so gross dass er mit einer ziemlich unempfindlichen Brückenordnung demonstriert werden kann.

Tabelle 3.

Wasserstoff	Widerstand in Ω	Parawasserstoff- gehalt in Prozent
H_2 über Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft geleitet	111-13	50
H_2 über Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft und dann über Platinmohr bei Zimmertemperatur geleitet	112-96	25
H_2 normal.	112-95	25

Die Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie in den vorangehenden Tabellen. Der in der ersten Zeile aus dem Widerstand 111.13Ω berechnete Parawasserstoffgehalt ist absichtlich nicht unter Verwendung der Eichung mit reinem Parawasserstoff gewonnen (da hierfür flüssiger Wasserstoff erforderlich ist), sondern approximativ berechnet (siehe S. 120).

D. Systematische Umwandlungsversuche.

1. Versuche über homogene Umwandlung bei mittlerem Druck.

a) Tiefe Temperaturen. Die ersten Umwandlungsversuche wurden unter folgenden Bedingungen gemacht. Eine Reihe von Wärmeleitfähigkeitsgefäßen wurden in flüssige Luft getaucht und in dieser einige Wochen lang gehalten. Da nach den ersten Abschätzungen von theoretischer Seite eine Umwandlung etwa in dieser Zeit folgen sollte, so wurde alle Tage die Wärmeleitfähigkeit gemessen. Dabei ergab sich, dass die Wärmeleitfähigkeit sich nicht merklich änderte.

Wir geben in Tabelle 4 die im Abstand einer Woche aus den gemessenen Leitfähigkeiten ermittelten Parawasserstoffgehalte von drei Versuchen an. Die Messungen hatten bei weitem nicht die Genauigkeit der späteren Versuche, und die beobachteten Schwankungen rühren von Messfehlern her. Bei den Versuchen musste auf möglichst gleichmäßige Zusammensetzung der flüssigen Luft geachtet werden. Die trotzdem auftretenden Schwankungen wurden berücksichtigt, indem

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Versuchsdauer in Tagen	Parawasserstoff- gehalt in Prozent
1	0	25.6
	7	24.5
	14	25.6
	21	25.3
2	0	25.5
	7	25.0
	14	24.3
	21	24.6
	28	24.6
3	0	25.7
	7	25.0
	14	24.4
	21	24.4
	28	25.0

der Einfluss der Badtemperatur auf die Wärmeleitfähigkeitsmessung vorher empirisch ermittelt und zur Korrektur der gemessenen Werte benutzt wurde.

Wir schliessen aus diesen Versuchen, dass die Umwandlung unter diesen Bedingungen so langsam erfolgt, dass sie innerhalb eines Jahres jedenfalls noch nicht zur Hälfte abgelaufen sein kann.

Da dieser Befund mit den erwähnten Erwartungen nicht in Einklang stand, hat Herr WIGNER erneut eine sorgfältige Abschätzung der Übergangswahrscheinlichkeit durch Strahlung vorgenommen, wobei er zu dem Resultat kommt, dass in der Tat auch theoretisch eine sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit (Halbwertszeit etwa 300 Jahre) herauskommt. Er stellt uns freundlicherweise seine Rechnung hier zur Verfügung:

„Wir wollen die Übergangswahrscheinlichkeit durch spontane Ausstrahlung des symmetrischen Wasserstoffs in antisymmetrischer oder umgekehrt berechnen. Wir bezeichnen mit Ψ_k^+ die Wellenfunktion irgendeines ‚symmetrischen‘ Zustands ohne Elektronenanregung, und mit Ψ_n^- die Wellenfunktion irgendeines ‚antisymmetrischen‘ Zustands, so kommt es uns auf die Berechnung der Grössenordnung des Ausdrucks

$$\int \tilde{\Psi}_k^- \cdot P \Psi_n^- = \int (z_1 + z_2 - Z_1 - Z_2) \tilde{\Psi}_k^+ \Psi_n^- = M_{kn} \quad (1)$$

an $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ Koordinaten der Elektronen, $X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2$ Koordinaten der Kerne), die Grösse

$$\frac{32 \pi^4 \nu^3 e^2}{\hbar c^3} |M_{kn}|^2 \quad (2)$$

gibt dann die Übergangswahrscheinlichkeit, d. h. die Grössenordnung der reziproken Zeit, in der sich das Gleichgewicht durch spontane Strahlung (in der Z-Achse) einstellt.

Wir müssen zuerst Ψ_k^+ bzw. Ψ_n^- berechnen. Zu diesem Zweck betrachten wir ein Wasserstoffmolekül, in dem die magnetischen Momente der Kerne keine Kräfte ausüben. Dann haben wir in den Kernschwerpunktsordinaten wirklich symmetrische bzw. antisymmetrische Eigenfunktionen, zwischen denen Übergänge überhaupt nicht vorkommen. Durch die kleine Wechselwirkung der Kernmomente werden diese Eigenfunktionen gestört, so dass sie in den Kernschwerpunktskoordinaten nicht mehr streng symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind, was das Auftreten von Übergängen ermöglicht. Bezeichnen wir die Eigenfunktionen des gedachten Wasserstoffmoleküls ohne

Kernspin mit ψ_z bzw. φ_z , je nachdem sie zu Zuständen ohne oder mit Elektronenanregung gehören, während wir die Symmetrie bzw. Antisymmetrie mit einem oben zugefügten + bzw. — andeuten, so können wir annehmen, dass die Ψ_k^+ ganz in der Nähe der ψ_k^+ liegen. Genauer sei

$$\Psi_k^+ = \psi_k^+ + \sum_l (a_{kl}^+ \psi_l^+ + \bar{a}_{kl}^+ \bar{\psi}_l^+ + A_{kl}^+ \varphi_l^+ + \bar{A}_{kl}^+ \bar{\varphi}_l^+) \quad (3)$$

$$\text{und} \quad \Psi_n^- = \psi_n^- + \sum_m (b_{nm}^+ \psi_m^+ + \bar{b}_{nm}^+ \bar{\psi}_m^+ + B_{nm}^+ \varphi_m^+ + \bar{B}_{nm}^+ \bar{\varphi}_m^+), \quad (4)$$

wo die a, A, b, B alle klein sind. Dann können wir für M_{kn} , wenn wir die quadratischen Glieder in a, A, b, B vernachlässigen,

$$\left. \begin{aligned} M_{kn} = & \int \psi_k^+ \cdot P \cdot \sum_m (b_{nm}^+ \psi_m^+ + \bar{b}_{nm}^+ \bar{\psi}_m^+ + B_{nm}^+ \varphi_m^+ + \bar{B}_{nm}^+ \bar{\varphi}_m^+) \\ & + \int \sum_l (\bar{a}_{kl}^+ \bar{\psi}_l^+ + \tilde{a}_{kl}^+ \tilde{\psi}_l^+ + \tilde{A}_{kl}^+ \tilde{\varphi}_l^+ + \tilde{A}_{kl}^+ \tilde{\varphi}_l^+) \cdot P \cdot \psi_n^- \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

setzen. Indessen ist zu beachten, dass alle Integrale, in denen nur ψ und keine φ vorkommen, identisch verschwinden (auch etwa $\int \tilde{\psi}_k^+ P \psi_m^-$), was sich auch im Nichtauftreten eines reinen Rotationsschwingungsspektrums äussert, so dass nur Glieder vorkommen, die auch ein φ enthalten [dies wäre nicht der Fall, wenn der untere Zustand kein φ -Zustand wäre, deshalb müsste dann auch die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit (2) viel grösser sein].

Bezeichnen wir den Energieoperator, der von dem Kernspin ausgeht, mit S , so sind die A bzw. B

$$A_{kl}^\pm = \frac{1}{E_k - E_l} \int \tilde{\psi}_k^\pm \cdot S \varphi_l^\pm; \quad B_{nm}^\pm = \frac{1}{E_n - E_m} \int \tilde{\psi}_n^\pm \cdot S \varphi_m^\pm. \quad (6)$$

Nun liegt $E_k - E_l$ bzw. $E_n - E_m$ in unserem Falle in der Grössenordnung von $E = 10$ Volt. Setzen wir (6) in (5) ein und heben wir E heraus, so erhalten wir wegen der Vollständigkeitsrelation der Eigenfunktionen¹⁾

$$M_{kn} = \frac{1}{E} \int \tilde{\psi}_k^+ \cdot P S' \psi_n^- + \frac{1}{E} \int \tilde{\psi}_k^+ \cdot S' P \psi_n^-, \quad (7)$$

wo PS' das Produkt der Operatoren P und $S' = \tilde{S}$ ist.

Wegen der „Symmetrie“ von P und S ist

$$\left. \begin{aligned} M_{kn} = & \frac{1}{E} \int (P \tilde{\psi}_k^+ \cdot S' \psi_n^- + S \tilde{\psi}_k^+ \cdot P \psi_n^-) \\ \cong & \frac{1}{E} \left(\int P \tilde{\psi}_k^+ \cdot P \psi_k^- \cdot \int S \tilde{\psi}_n^- \cdot S' \psi_n^- \right)^{1/2} + \frac{1}{E} \left(\int S \tilde{\psi}_k^+ \cdot S' \psi_k^- \cdot \int P \tilde{\psi}_n^- \cdot P \psi_n^- \right)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

¹⁾ A. UNSÖLD, Z. f. Physik 43, 563. 1927.

das letzte wegen der SCHWARZschen Ungleichung. Das $\int P\tilde{\psi} \cdot P\psi$ liegt in der Grössenordnung von 10^{-15} cm^2 . Das Integral $\int S\tilde{\psi} \cdot S'\psi$ wird nicht viel grösser sein, als $(\int \tilde{\psi} \cdot S\psi)^2$, was aber das Quadrat der Störungsenergie des Zustands ψ wegen des Kernspin ist. Dieses ist aber sicher bedeutend kleiner, als der tausendste Teil der Multiplettaufspaltung¹ bei He, also etwa $3 \cdot 10^{-6}$ Volt. Die Grössenordnung von M_{kn} ist also 10^{-14} cm . Daraus berechnet sich die Übergangswahrscheinlichkeit (2) zu etwa 10^{-10} sec , das sind $0.3 \cdot 10^{-2}$ reziproke Jahre.

Wie schon erwähnt wurde, hängt diese ausserordentlich geringe Übergangswahrscheinlichkeit damit zusammen, dass der unterste Elektronenzustand ein Σ -Zustand ist. Hätten wir es z. B. mit einem Π -Zustand zu tun, so würde in der Endformel an Stelle von E , der Energie der Elektronenanregung, nur die Energie der Rotationsanregung stehen, was einen etwa $10^{5.5}$ grösseren Wert ergeben würde.“

In einem der Gefässe ging eine langsame Verwandlung von Orthowasserstoff in Parawasserstoff vor sich. Die Wärmeleitfähigkeit stieg. Wir erkannten dies später als eine katalytische Wirkung entweder der Wände oder der Platindrähte und gehen deswegen hier nicht darauf ein.

b) Zimmertemperatur. Der Trägheit der Umwandlung unter normalem Druck bei tiefen Temperaturen entspricht umgekehrt eine grosse Stabilität des Parawasserstoffs bei Zimmertemperatur. Gemische von Parawasserstoff:Orthowasserstoff von 1:1 konnten wir tagelang in Glasgefässen aufheben, ohne eine merkliche Veränderung zu finden. Wir brachten drei Portionen von nahezu reinem Parawasserstoff, der nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt war, in drei verschiedene Glaskolben von je etwa 1 Liter Inhalt, die alle auf dieselbe Art (frische Kolben vom Glasbläser, durchspült mit destilliertem Wasser) gereinigt waren. Die Umwandlung, die wiederum nur auf katalytische Wandinflüsse zurückzuführen ist, verlief auch hier nur langsam und in allen drei verschieden schnell (Fig. 3). Gründe zur Annahme einer merklichen homogenen Umwandlung bei Zimmertemperatur haben wir nicht.

c) Hohe Temperaturen. Dagegen haben wir Anhaltspunkte dafür, dass bei hohen Temperaturen eine Rückverwandlung von Parawasserstoff in gewöhnlichen Wasserstoff in homogener Gasphase eintritt. Wir haben folgende Versuche gemacht. Ein Gemisch von Para-

¹) Da das magnetische Moment des H_2 sehr klein ist, weil es nur von der Kernbewegung herrührt.

Wasserstoff zu Orthowasserstoff etwa 1:1, das wie S. 123 beschrieben hergestellt wurde, strömte durch Rohre aus verschiedenem Material, die in einem Ofen auf hohe Temperatur erhitzt wurden. In reinen Quarzröhren und glasierten Porzellanröhren erhielten wir dann zwischen 800° und 900° C eine Umwandlung, welche beim Auswechseln der Rohre reproduzierbar blieb und sich bei vergrößerter Oberfläche durch Hineinstecken eines zweiten Rohres in das Innere eines anderen nicht erhöhte. Die Strömungsgeschwindigkeit war so bemessen, dass das Gas etwa 1 sec lang in der heissen Zone blieb. In Röhren mit auher Oberfläche verlief die Reaktion dagegen bei viel niedrigeren Temperaturen ausschliesslich an der Wand. Wir teilen hier die erhaltenen Daten, welche die vermutliche homogene Reaktion betreffen, mit, möchten aber betonen, dass diese Angaben noch einer weiteren experimentellen Prüfung unterzogen werden sollen. Das Wärmefähigkeitsgefäss stand bei diesen Versuchen in flüssiger Luft. Reinheit des Wasserstoffs war also wesentlich.

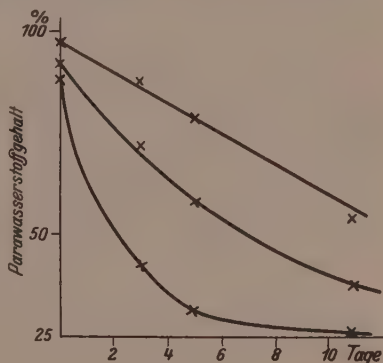


Fig. 3.

In Tabelle 5 sind in der ersten Kolonne die mit einem Thermoelement abgelesenen Temperaturen der heissesten Stelle des Rohres angegeben. In der zweiten befinden sich die Prozentgehalte an Parawasserstoff im austretenden Gase. Das eintretende Gas wurde mit einem Gehalt von 50% angesetzt.

Tabelle 5.

Temperatur der Rohrmitte in °C	Parawasserstoffgehalt des austretenden Gases in Prozent
700	50
750	49.5
800	48
850	44
900	38
950	31
1000	27
1050	25.5
1100	25

Über den Mechanismus dieser Umwandlung bei hohen Temperaturen lässt sich noch nichts Endgültiges sagen. Es ist möglich, dass dieser Vorgang über freie Atome verläuft.

2. Versuche über katalytische Umwandlungen bei mittlerem Druck.

a) Tiefe Temperaturen. Die Versuche bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs wurden mit Adsorptionskohle als Katalysator durchgeführt¹⁾. Diese sind im Prinzip bereits zu Beginn der Arbeit beschrieben worden. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt in einigen Minuten²⁾. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde eine Reihe von Substanzen auf ihre eventuelle katalytische Wirkung untersucht. Gewöhnlicher Wasserstoff strömte mit einer Geschwindigkeit von 200 cm³ pro Minute durch ein U-Rohr, welches einige Kubikzentimeter dieser Substanz enthielt. Die Ergebnisse zeigen, dass, so weit geprüft, Kohle am wirksamsten ist. Die verwendeten Substanzmengen waren so gering, dass auch Kohle nur einen kleinen Umsatz hervorrief. Die Tabelle 6 gibt die Wirksamkeit durch Angabe des Mischungsverhältnisses des austretenden Gases.

Tabelle 6.

Katalysator	Parawasserstoffgehalt des austretenden Gases in Prozent
—	25
Palladiummohr . .	25
Platinmohr	25
Kohle	27.5

Das auffallendste Resultat ist, dass *Pt* und *Pd*, die bei Zimmertemperatur sehr wirksam sind, bei der Temperatur der flüssigen Luft völlig inaktiv wurden. Die vielleicht triviale Ursache ist Gegenstand einer weiteren Untersuchung.

b) Zimmertemperatur. Wasserstoff vom Mischungsverhältnis 1:1 strömte in der schon unter a) beschriebenen Anordnung durch U-Rohre, die mit den zu untersuchenden Substanzen gefüllt waren. Die Zahlen der Tabelle 7 haben die analoge Bedeutung wie die unter a) angeführten.

¹⁾ Ein Versuch mit Platinasbest als Katalysator verlief ergebnislos. ²⁾ In unserer Mitteilung in den Akademieberichten steht durch ein Versehen, dass die Einstellung in „einigen Stunden“ erfolgt.

Tabelle 7.

Katalysator	Parawasserstoffgehalt in Prozent
—	50
Platinmohr	25
Palladiummohr	26
Kohle	46
Kupfer (grob)	49.5
Kupfer (gefällt)	48
Nickel	49.5
Eisen (pyrophor)	48
Eisenpulver (grob)	50

Die katalytische Wirksamkeit von Platin und Palladiummohr betrifft die der anderen Substanzen grössenordnungsweise.

c) Hohe Temperaturen. Während bei gewöhnlicher Temperatur unspezifische Gefässrauhigkeiten und Substanzen mit grosser Oberfläche bei kürzerer Einwirkungsdauer (einige Sekunden) keine merkliche Veränderungen hervorrufen, ändern sich die Verhältnisse bei hohen Temperaturen. Lässt man ein Wasserstoffgemisch 1:1 durch ein heisses Rohr von unglasiertem Porzellan oder Pythagorasmasse trömen, so findet man schon bei Temperaturen von einigen hundert Grad in einigen Sekunden eine vollständige Umwandlung. Auf was für einem Prozess die katalytischen Umwandlungen an festen Wänden beruhen, vermögen wir noch nicht zu sagen. Eine Untersuchung der Temperaturkoeffizienten und der Reaktionsordnung soll auch hier Klarheit verschaffen.

3. Umwandlung bei hohen Dichten.

Da wir oben gezeigt haben, dass eine monomolekulare Strahlungsreaktion für die Umwandlung nicht in Betracht kommt, ist die Umwandlung in irgendeiner Weise von Zusammenstössen zwischen Molekülen abhängig. Es ist daher zu erwarten, dass bei hohen Dichten die Umwandlung schneller vonstatten geht. Wir haben einige Versuche bei hohen Dichten ausgeführt, die wir zum Teil bereits in dem Akademieverichte mitteilten (Tabelle 8).

Sie zeigen, dass in einem Messingzylinder bei einer Dichte, die bei Zimmertemperatur etwa 350 Atm. entspricht, sich das Gleichgewicht bei der Temperatur der flüssigen Luft im Laufe von etwa 1 Woche, bei Zimmertemperaturen von etwa 1 Tag, sich annähernd einstellt. Da uns damals die wichtige Rolle der Wände noch nicht

Tabelle 8.

Zeit in Tagen bei Temperatur fl. Luft	Parawasserstoffgehalt in Prozent
Versuch I 0	25
" I 2	35
" I 5	39.8
" II 0	25
" II 6	42
Zeit in Stunden bei Zimmertemperatur	
0	42
5	32

ausreichend bekannt war, haben wir es verabsäumt, in den gleichen Gefässen bei niedrigen Drucken Versuche vorzunehmen. Es ist deshalb nicht möglich, aus diesen Versuchen auf einen Einfluss der Dichte zu schliessen. Auch hier sollen die entsprechenden Versuche noch nachgeholt werden. Dagegen glauben wir aus der von uns gefundene Tatsache, dass sich im flüssigen Wasserstoff bei längerem Stehen Parawasserstoff anreichert, wenigstens einen Anhaltspunkt für diese Annahme zu haben. Dieser Versuch wurde nämlich zum Teil in Glasgefässen ausgeführt, die nach unseren Erfahrungen in der Gasphase bei Atmosphärendruck nicht so schnell hätten katalysieren können. In 30 Stunden reicherte sich der Parawasserstoff trotz seiner um einige Prozente grösseren Flüchtigkeit von 25 auf 40% an. Wenn man in grossen Gefässen längere Zeit flüssigen Wasserstoff aufbewahren will, so ist die zusätzliche Verdampfung infolge der freiwerdenden Umwandlungswärme von Ortho- in Parawasserstoff zu berücksichtigen. Diese ist ja um 50% grösser als die Verdampfungswärme.

E. Drucke und Schmelzpunkt des Parawasserstoffs.

Es war zu erwarten, dass reiner Parawasserstoff einen verschiedenen Dampfdruck und Schmelzpunkt gegenüber normalem besitze. Der reine Parawasserstoff wurde wie immer durch Adsorption von Wasserstoff an Kohle bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs hergestellt. Mit unserer Versuchsanordnung (Fig. 4) konnte der Dampfdruck einerseits absolut gemessen werden, andererseits auch als Differenz gegenüber normalem. Da wir in unserer Apparatur nur Parawasserstoff von höchstens 1 Atm. Druck bequem herstellen konnten, so wurde der Zylinder A in flüssige Luft getaucht und bis auf 500 mm

lg mit Parawasserstoff gefüllt. Die Konzentration des Parawasserstoffs wurde vor und nach dem Versuch bestimmt. Desgleichen wurde der Zylinder *A'* unter gleichen Bedingungen mit normalem Wasserstoff gefüllt. Es wurde hierauf der Kupferblock *B* in ein DEWAR-Gefäß *G* mit flüssigem Wasserstoff getaucht. In diesem befanden sich symmetrisch zwei Glasrohre, von denen das eine mit dem Röhrensystem des Parawasserstoffs, das andere mit dem des normalen in Verbindung stand. Dann wurden die Dewars mit flüssiger Luft von *A* und *A'* entfernt. Dabei kondensierte sich der überschüssige Wasser-

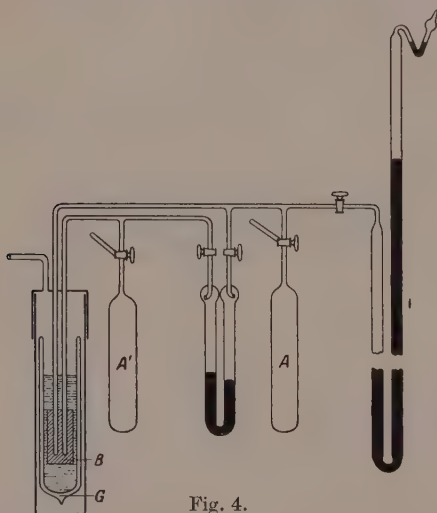


Fig. 4.

stoff, und es wurde gewartet, bis sich das Druckgleichgewicht im System eingestellt hatte. Hierauf öffnete man vorsichtig die Hähne zum Differentialmanometer. Es liess sich sogleich ein grosser Effekt beobachten. Der hochprozentige Parawasserstoff hatte unter den gleichen Bedingungen einen um 25 mm höheren Sättigungsdruck. Nun wurde, um jeden Fehler auszuschliessen, normaler Wasserstoff dort eingefüllt, wo sich früher Parawasserstoff befand und umgekehrt. Dabei kehrte sich auch die Niveaudifferenz der Quecksilbermenisken um. Hierauf bestimmten wir noch den Sättigungsdruck absolut mit dem Manometer *D*; dies ergab das gleiche Resultat. Es wurde eine Reihe von Versuchen mit immer frisch hergestelltem Parawasserstoff hergestellt.

Tabelle 9.

Versuch Nr.	Parawasserstoffgehalt in Prozent	Druck in Millimeter Hg bei 20-39° abs.
1	98	786.3
2	92.5	785.5
3	98.5	786.5
4	80.5	781.0

Versuch 1, 2 und 3 ergeben für 100%igen Parawasserstoff einer Sättigungsdruck von 787 ± 1 mm bei 20-39° abs. Wir haben als Siedetemperatur des normalen Wasserstoffs 20-39° abs. der Literatur entnommen. In Versuch 4 benutzten wir einen nur 80%igen Parawasserstoff. Wir stellten damit fest, dass ein Gemisch von Ortho- und Parawasserstoff eine Tension besitzt, welche von den Konzentrationen der beiden Komponenten innerhalb der Versuchsgenauigkeit linear abhängt. Daraus kann man andererseits den Sättigungsdruck für Orthowasserstoff errechnen. Er beträgt bei 20-39° abs. 751 ± 1 mm.



Fig. 5.

Der Sättigungsdruck am Tripelpunkt wurde mit einem Apparat bestimmt (Fig. 5), mit dem es sehr leicht gelang, den Wasserstoff, welcher untersucht werden sollte, zu verfestigen. Der Apparat bestand aus Vakuummantel A, welcher ein Glaskölbchen B von 2 cm³ Inhalt umschloss. Dieses stand in Verbindung mit der Kugel C von 15 cm³ Inhalt. Der ganze Apparat wurde in flüssigen Wasserstoff getaucht. Sobald im Apparat ein Wasserstoffdruck von mehr als 1 Atm. herrschte, verflüssigte er sich in der Kugel C, rann hinab nach B, wo er so lange verdampfte, bis B auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs abgekühlt war. Es wurde etwa 1 Liter Gas, entsprechend 1 cm³ Flüssigkeit, hineinkondensiert. Da das Glaskölbchen B thermisch ausgezeichnet isoliert ist, so gelang es sehr leicht,

durch Abpumpen den Wasserstoff zu verfestigen. Es wurde einige Sekunden abgepumpt, bis der feste Wasserstoff eine Tension von etwa 20 mm besass. Der Druck stieg dann infolge Wärmezuleitung wieder, aber nur sehr langsam. Er wurde mit einem Kathetometer am Manometer D, welches einen Rohrdurchmesser von 2 cm lichter Weite besass, abgelesen. Am Tripelpunkt blieb der Druck über $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen und konnte daher sehr bequem und genau abgelesen werden. Wir fanden bei normalem Wasserstoff einen Sättigungsdruck am Tripelpunkt von 53.9 ± 0.1 mm in guter Übereinstimmung mit der Literatur und bei

Parawasserstoff 53.0 ± 0.1 mm. Dies Ergebnis steht in gutem Einklang mit den Messungen von GIAUQUE¹⁾, welcher Wasserstoff unter hohem Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft $1/2$ Jahr aufbewahrte und dann eine Druckverminderung von 0.4 mm am Tripelpunkt feststellte. Da der höhere Dampfdruck des Parawasserstoffs durch den tieferen Schmelzpunkt ein wenig überkompensiert wird, war der von GIAUQUE beobachtete Effekt so klein, dass er keine weiteren Schlüsse daraus ziehen konnte.

Um die Schmelztemperatur des Parawasserstoffs zu ermitteln, kann man noch bei einer zweiten Temperatur den Druckunterschied der beiden Wasserstoffe messen und aus dem Dampfdruck ihre Lage extrapolieren. Die Messung geschieht zweckmässigerweise in der Nähe des Schmelzpunkts. Es wurde daher (Fig. 4) der Wasserstoff im DEWAR-Gefäss *G* abgepumpt, bis er fest wurde. Dann konnte eine Druckdifferenz von 2.9 mm beobachtet werden, wobei wieder der Parawasserstoff die grössere Tension besass. Hieraus errechnet sich der Schmelzpunkt für reinen Parawasserstoff zu 13.83° abs.

Diese Berechnungsweise hat natürlich nicht den Rang einer direkten Temperaturmessung, die sehr begrüssenswert wäre, sie wird aber noch gestützt durch folgende Überlegung. Der Dampfdruck p eines einatomigen Gases ist gegeben durch:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4.57 T} + 2.5 \log T - \frac{1}{4.57} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT + i,$$

wobei λ_0 die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, T die absolute Temperatur, E den Energieinhalt und i die chemische Konstante bedeutet. Sowohl Ortho- wie Parawasserstoff werden einzeln je einer solchen Gleichung genügen. Da die chemischen Konstanten²⁾ und die spezifischen Wärmen des Gases bei diesen Temperaturen in beiden Fällen gleich sind, so kann der verschiedene Dampfdruck durch eine verschiedene Verdampfungswärme oder einen verschiedenen Energieinhalt des Kondensats hervorgerufen werden. Da in der Dampfdruckgleichung das Glied, welches den Energieinhalt des Kondensats³⁾ berücksichtigt, nur klein ist gegenüber dem der Verdampfungswärme, so wird wohl ein Unterschied der letzteren in der Haupt-

1) GIAUQUE, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3221. 1928. 2) Die in sie eingehenden verschiedenen statistischen Gewichte sind im festen und gasförmigen Zustand die gleichen und heben sich heraus. 3) F. SIMON, Z. Physik **15**, 307. 1923.

sache für die verschiedenen Dampfdrucke verantwortlich zu machen sein. Eine Verdampfungswärme des Parawasserstoffs, welche um 0.65° kleiner ist als die des Gemisches, ergibt bei 20.39° abs. einen Dampfdruck von 787 mm, und bei 13.95° abs. einen solchen von 56.8 mm, in Übereinstimmung mit dem Experiment¹⁾.

Nimmt man an, dass auch der Schmelzpunkt linear von der Konzentration der beiden Komponenten abhängig ist, so erhält man für reinen Orthowasserstoff

$$p_{13.95 \text{ abs}} = 52.9 \text{ mm}; \quad p_{13.99 \text{ abs}} = 54.2 \text{ (Tripelpunkt)}.$$

Es erhebt sich nun die Frage, was für eine Vorstellung man sich über den Verbleib des Rotationsquants beim Orthowasserstoff im flüssigen und festen Zustand machen soll. MAC LENNAN und MAC LEOD²⁾ wiesen mittels des RAMAN-Effekts im flüssigen Wasserstoff die Existenz von Ortho- und Parawasserstoff nach. Durch die Schärfe des RAMAN-Effekts wird gezeigt, dass die Rotationen durch VAN DER WAALSsche Kräfte in der Flüssigkeit nicht merklich gestört wird. Darüber hinaus konnten wir experimentell feststellen, dass durch Verfestigen und Verdampfen das Mischungsverhältnis 1:3 nicht gestört wird.

Da nach unseren Befunden Verdampfungswärme und Schmelzwärme³⁾ von Parawasserstoff innerhalb etwa 1° gleich denjenigen des Orthowasserstoffs sind, so unterscheidet sich Para- und Orthowasserstoff im festen Zustand energetisch, um denselben Betrag, um welchen sie sich im Gaszustand unterscheiden, d. h.: um ein Rotationsquant des freien Moleküls. Daraus muss man schliessen, dass im Wasserstoffkristall die Moleküle noch praktisch frei rotieren können. Diese Annahme ist bereits vor einiger Zeit ohne weitere Bedenken von R. FOWLER⁴⁾ in seiner Arbeit über die chemische Konstante des Wasserstoffmoleküls gemacht worden. Zweifellos hängt diese Eigentümlichkeit mit der Kleinheit der Verdampfungswärme (220 cal) im Verhältnis zur Rotationsenergie (329 cal) zusammen.

Es drängt sich dann aber sofort die Frage auf, wie verbreitet diese Erscheinung ist. Man kann darauf aus den Messungen der spezifischen Wärmen eine Antwort bekommen. Schon bei Sauerstoff

¹⁾ Die grössere Flüchtigkeit des Parawasserstoffs bedeutet also, dass zwischen den rotierenden Molekülen des Wasserstoffs grössere VAN DER WAALSsche Kräfte wirksam sind, als zwischen den nicht rotierenden. ²⁾ MAC LENNAN und MAC LEOD, *Nature* 113, 152. 1929. ³⁾ Dies deswegen, weil die Schmelzpunkte so nahe liegen.

⁴⁾ R. H. FOWLER, *Proc. Royal Soc. London* 118, (52). 1928.

und Stickstoff, welches die Moleküle sind, denen nach Wasserstoff die geringste Verdampfungswärme zukommt, ist die Gitterenergie viel grösser als ein Rotationsquant. Die jüngst veröffentlichten Messungen von K. CLUSIUS in dieser Zeitschrift¹⁾ zeigen denn auch, dass von etwa 12° abs. die spezifischen Wärmen von festem Sauerstoff und Stickstoff nach dem T^3 -Gesetz von DEBYE abfallen. Die Rotationsquanten von Sauerstoff und Stickstoff betragen etwa ein Vierzigstel dessen von Wasserstoff. Könnten also im festen Sauerstoff und Stickstoff die Moleküle frei rotieren, so wäre dieser Freiheitsgrad schon bei einigen Graden absolut im Betrag von 2 cal voll angeregt. Da dies nicht der Fall ist, so ist der Beweis erbracht, dass Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle nicht im festen Zustand rotieren können. Man wird also geneigt sein, den Fall des Wasserstoffs für einzig dastehend zu halten.

F. Versuche über chemisches und elektrochemisches Verhalten.

Ein erheblicher Unterschied im chemischen Verhalten war bei gewöhnlichen Temperaturen nicht zu erwarten. Die bisher ausgeführten Versuche haben auch keine Verschiedenheit ergeben. Herr GOLDMANN hat die Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff studiert und wird demnächst über seine Versuche berichten. Obere und untere Explosionsgrenzen stimmen exakt überein. Gerade bei Sauerstoff hätte man eventuell einen Einfluss erwarten können, da bei diesem Molekül wegen fehlenden Kernmoments nur das eine System (Parasystem) existiert und ein spezifisches Verhalten zwischen Molekülen gleichen oder verschiedenen Symmetriecharakters denkbar gewesen wäre. Immerhin ist der negative Ausfall nicht völlig beweisend für ein gleiches chemisches Verhalten der beiden Molekülsorten, da es wohl möglich erscheint, dass die Reaktion von Wasserstoffatomen eingeleitet wird und über sie läuft. Dann würde man aus diesem Versuch keine Schlüsse auf das Verhalten der Moleküle selbst ziehen dürfen. Die einzige sicher zwischen Molekülen verlaufende Reaktion scheint die mit Joddampf zu sein, die noch untersucht werden soll.

Gleichfall negativ verliefen Versuche, ein verschiedenes elektromotorisches Verhalten der beiden Wasserstoffarten nachzuweisen. Jedoch ist hier die Ursache trivialer Natur. Der Unterschied der freien Energie gegenüber gewöhnlichem Wasserstoff ist gross genug, um eine EMK von einigen Millivolt zu erzeugen. Der Nachweis dieser EMK

¹⁾ K. CLUSIUS, Z. physikal. Chem. (B) 3, 141. 1929.

an Wasserstoffelektroden von platinisiertem Platin misslang aber, da der Wasserstoff am Platin sich sofort in gewöhnlichen Wasserstoff verwandelt. Vielleicht kann man auf indirektem Wege den elektromotorischen Nachweis des Unterschieds der freien Energie führen.

G. Spektrale Eigenschaften des Parawasserstoffs.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, liegt ein Ausgangspunkt für die Theorie der beiden Wasserstoffmolekülarten in der zuerst von MECKE¹⁾ beobachteten Tatsache, dass symmetrische Moleküle im allgemeinen einen merkwürdigen Intensitätswechsel ihrer Spektrallinien innerhalb einer Teilbande (Rotationsstruktur) zeigen. Die aufeinanderfolgenden Linien, die den aufeinanderfolgenden Rotationszuständen entsprechen, sind abwechselnd stark und schwach. In speziellen Fällen fällt die Hälfte der Linien überhaupt aus (He_2). Leider sind trotz der Wichtigkeit dieser Erscheinungen nur wenig quantitative Angaben über diesen Intensitätswechsel vorhanden. Nach HEISENBERG und HUND deutet das völlige Ausfallen der Hälfte der Linien auf ein Fehlen eines Kernmoments hin. Tritt aber das eine System schwach, das andere stark auf, so existieren Para- und Orthomoleküle, die mit verschiedener Häufigkeit vorhanden sind und so die verschiedene Intensität verursachen. In den Spektren des Wasserstoffmoleküls sind alternierende Intensitäten beobachtet worden. Nach der Theorie gehören die schwachen Linien dem Parasystem, die starken dem Orthosystem an. Man sollte also erwarten, dass in dem Spektrum des reinen Parawasserstoffs gerade die intensiven Linien des gewöhnlichen Wasserstoffs fehlen.

Es wäre das Natürlichste, das von DIEKE und HOPFIELD²⁾ studierte Absorptionsspektrum des Wasserstoffs daraufhin zu untersuchen. Da das Spektrum weit im Ultraviolett liegt (etwa bei 1000 Å), ist ein solches Unternehmen nicht ganz einfach³⁾. Wir haben daher das Emissionsspektrum des Wasserstoffs, das ja auch im sichtbaren Gebiet Linien besitzt (Viellinienspektrum) untersucht. Dabei kam uns zugute, dass gerade in jüngster Zeit dies Spektrum durch RICHARDSON⁴⁾ Arbeiten, sowie durch FINKELNBURG und MECKE⁵⁾, soweit für uns wesentlich, gedeutet worden ist.

1) R. MECKE, loc. cit. 2) DIEKE u. HOPFIELD, Z. Physik 40, 299. 1926. 3) Gemeinsam mit Herrn HOPFIELD ist eine solche Untersuchung geplant. 4) Besonders: RICHARDSON und DAS, Proc. Royal Soc. London 122, 688. 1928. 5) W. FINKELNBURG und R. MECKE, Z. Physik 54, 198. 1929.

Eine Schwierigkeit, die bei der Aufnahme eines Emissionsspektrums von vornherein zu beachten ist, ist folgende. Wir hatten gefunden, dass eine Entladung von mittlerer Intensität (etwa 10 Milliamp.) in kurzer Zeit den Parawasserstoff in gewöhnlichen Wasserstoff überführt. Dieser Effekt rührt sicherlich daher, dass die Moleküle in Atome zerschlagen und dann wieder neu aus diesen gebildet werden. Es war also notwendig, in strömendem Gase zu arbeiten, um so zu verhindern, dass die neu gebildeten Moleküle noch einmal zur Emission erregt werden. Ausserdem waren nur sehr schwache Ströme anzuwenden, die lange Belichtungszeiten erforderlich machten. Unsere Versuchsanordnung war in mancher Beziehung nicht ideal; zudem stand uns nur ein Spektrograph zur Verfügung, der weder ein genügendes Auflösungsvermögen besass, um auch nur alle starken Linien

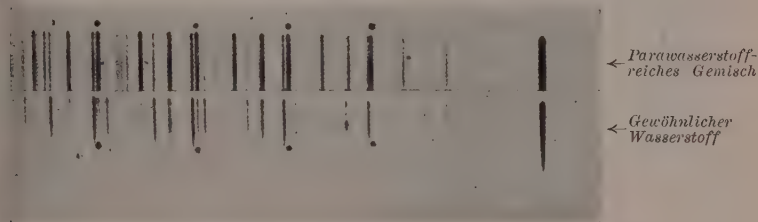


Fig. 6.

des Viellinienspektrums vollständig zu trennen, noch eine leidliche Lichtstärke hatte. Trotzdem zeigten die Aufnahmen sofort den erwarteten Effekt.

Bei lichtschwachen Aufnahmen gelang es, in Entladungen durch einen Parawasserstoff praktisch nur dessen Linien in Emission zu erhalten; gerade die starken Linien des gewöhnlichen Wasserstoffs fehlten. Bei höheren Stromstärken trat gleichzeitig auch das Orthospektrum auf. Das Spektrogramm (Fig. 6) zeigt eine solche Aufnahme, die das sogenannte α -System des Viellinienspektrums (FULCHER-Banden) darstellt. Es befindet sich übereinander das Spektrum des gewöhnlichen Wasserstoffs und das des parawasserstoffreichen Gemisches. Der auf den ersten Blick auffallende grössere Linienreichtum des parawasserstoffreichen Gemisches ist nur scheinbar. Er ist teilweise durch intensivere Belichtung hervorgerufen, teilweise aber auch dadurch, dass sich zufälligerweise beim Parawasserstoff einige Linien, die infolge der schlechten Auflösungen nicht getrennt sind (zum Teil dreifache

„blends“) überlagern und verstärken, während die entsprechenden Ortholinien getrennt sind und einzeln in der Nähe der photographischen Schwellenempfindlichkeit liegen. Im allgemeinen ist aber sofort deutlich, dass die starken Linien im Parawasserstoff im gewöhnlichen Wasserstoff schwach sind und umgekehrt. Insbesondere sind die Erscheinungen in den Q -Zweigen der Banden charakteristisch. Es sind die vier Q -Zweige der vier Banden (0-0, 1-1, 2-2, 3-3) sichtbar, und zwar deutlich getrennt und ohne blends die drei ersten Linien jedes Zweigs. Die Paralinie (zweite Linie) ist oben und unten jedesmal mit einem Punkt gekennzeichnet; man sieht, wie sie in gewöhnlichem Wasserstoff von zwei starken Linien umgeben ist, während das parawasserstoffreiche Gemisch zwei schwache Ortholinien als Nachbarn hat. Diese völlige Umkehr der Intensitätsverhältnisse beweist deutlich die Richtigkeit der ganzen Vorstellungen.

H. Nicht interkombinierende Systeme bei andern Molekülen.

Die Darstellung des Parawasserstoffs liefert einen augenfälligen experimentellen Beweis für die Richtigkeit und Fruchtbarkeit der neuen Quantentheorie. Sie deutet gleichzeitig darauf hin, dass man wirklich dem Wasserstoffkern ebenso Drehimpuls und magnetisches Moment zuzuschreiben hat, wie dem Elektron. Ist das aber einmal bewiesen, so wird man die beim Wasserstoffmolekül bewährten Vorstellungen auf andere Moleküle erweitern. Wie wir gesehen haben, treten Ortho- und Parasysteme bei allen Molekülen auf, die aus zwei gleichen Atomen bestehen, und deren Kerne ein magnetisches Moment besitzen. Nach den Spektren ist das ausser bei H_2 noch bei C_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , J_2 ¹⁾ der Fall, bei Cl_2 nur dann, wenn beide Atome auch gleiche Masse haben. Das Mischungsverhältnis von Ortho- und Paramodifikation lässt sich aus den vorliegenden Intensitätsmischungen nur für Stickstoff und Fluor angeben, und zwar ist es für Stickstoff gleich 2:1, für Fluor wahrscheinlich 3:1. Das Verhältnis bei N_2 erklärt man durch Annahme eines doppelt so grossen Kernmoments wie beim Wasserstoff²⁾. Bei J_2 und vielleicht auch bei Na_2 scheint das Verhältnis annähernd 1:1 zu sein, was auf beträchtliche Kernmomente schliessen lässt. Wegen der Grösse des Trägheitsmoments dieser Moleküle liegt die charakteristische Temperatur so tief (in allen Fällen tiefer als

¹⁾ Bei J_2 ergibt sich das aus den schönen Fluoreszenzversuchen von R. W. WOOD und F. W. LOOMIS, *Physical Review* **31**, 705. 1928. ²⁾ F. HUND, *Z. Physik* **42**, loc. cit. DE KRONIG, *Naturwiss.* **16**, 335. 1928.

abs.), dass eine Gleichgewichtsverschiebung im Gaszustand durch Erniedrigung der Temperatur, wie sie beim Wasserstoff möglich ist, hier nicht in Frage kommt. Da man jedoch auch im kondensierten (kristallisierten) Zustand die beiden Modifikationen zu unterscheiden hat — dass die verschiedenen Rotationszustände hier eine andere Bedeutung gewinnen, ist nicht wesentlich —, so ist es denkbar, die Umwandlung im festen Zustand vor sich gehen zu lassen. Es scheint jedoch aussichtsreicher zu sein, eine andere Methode zum Nachweis der verschiedenen Modifikationen zu benutzen, und zwar könnte man an eine Fraktionierung der Gemische durch Destillation denken. Voraussetzung des Erfolgs wäre eine verhältnismässig grosse Stabilität der Komponenten. Der verschiedene Dampfdruck würde dabei nicht so sehr auf der verschiedenen Verdampfungswärme, als auf dem verschiedenen Verlauf der spezifischen Wärmen des Gases beruhen. Solche Fraktionierungsversuche sind in Angriff genommen. Es ist übrigens richtig, dass auch bei mehratomigen Molekülen, wie z. B. Wasser, Ammoniak, Methan usw., oder Methylchlorid, Acetylen, verschiedene Systeme zu erwarten sind und auch teilweise Beobachtungen über Intensitätswechsel vorliegen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Überlassung einer hochempfindlichen WHEATSTONEschen Brückenordnung, sowie für die Bewilligung des für die Versuche erforderlichen flüssigen Wasserstoffs (45 Liter) zu grossem Dank verpflichtet. Fern Dr. MEISSNER möchten wir bei dieser Gelegenheit noch besonders für sein stetes Entgegenkommen danken.

Der Nachweis einer Umwandlung des Orthowasserstoffes in Parawasserstoff durch Messung der spezifischen Wärme

Von

A. Eucken und K. Hiller.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 6. 29.)

Quantenmechanische Überlegungen fordern die Existenz zweier Wasserstoffmolekülmodifikationen, die sich in erster Linie durch den Temperaturverlauf ihrer Rotationswärme unterscheiden müssen. Während in gewöhnlichem Wasserstoff die beiden Modifikationen im Verhältnis 1:3 anwesend sind, gelingt bei tiefen Temperaturen im Laufe von einigen Tagen eine merkliche Anreicherung einer der Modifikationen, falls man das Gas unter hohem Druck hält. Die Anreicherung wird nachgewiesen durch exakte Messungen der Molwärmen, die sich — und zwar auch in quantitativer Hinsicht durchaus im Einklang mit der Theorie — nicht unerheblich ändert. Zum Schluss werden einige nebenbei gewonnene Ergebnisse über die Umwandlungsgeschwindigkeit mitgeteilt.

1. Einleitung.

Nach der Wellenmechanik hat man anzunehmen, dass Wasserstoff (H_2) aus zwei Molekülarten besteht, von denen die eine eine in den Kernen symmetrische Eigenfunktion und das Quantengewicht 1, die andere eine antisymmetrische Eigenfunktion und das Quantengewicht 3 besitzt²⁾. Im Anschluss an BONHOEFFER und HARTECK werden wir die Modifikationen als Para- und Orthowasserstoff bezeichnen⁴⁾. Das quantenmechanische Prinzip, dass die gesamte Eigenfunktion einer Molekel antisymmetrisch sein muss, führt nun weiterhi

¹⁾ Vorläufige Mitteilung: Naturwiss. 17, 182. 1929. ²⁾ W. HEISENBERG, Z. Physik 41, 239. 1927. F. HUND, Z. Physik 42, 93. 1927. ³⁾ BONHOEFFER und HARTECK, Berl. Ber. 1929. 103. ⁴⁾ Die Ausdrücke sollen andeuten, dass es sich hier um einen ähnlichen Unterschied handelt, wie bei den Zuständen, in welche das Heliumatom aufzutreten vermag (Singuletterme: Parhelium; Tripletterme: Orthohelium). Da es sich indessen in letzteren Falle um einen Unterschied der Elektroneneigenschaften, beim Wasserstoff um einen solchen der Kerneigenschaften handelt, ist die Analogie ziemlich unvollständig. Um von vornherein irgendwelche Missverständnisse auszuschließen, wäre es sicherlich zweckmässiger gewesen, die Bezeichnungen Ortho- und Para- auf Unterschiede der Elektroneneigenschaften zu beschränken. Prof. IVOSENA, der sich unserm Bedenken anschliesst, schlägt für die beiden H_2 -Modifikationen die Bezeichnungen Antio- und Perissowasserstoff vor, durch welche die Verschiedenheit der Rotationsquantenzahlen der Modifikationen in den Vordergrund gestellt wird ($\acute{\alpha}\rho\iota\omega\varsigma$ = gerade; $\pi\epsilon\iota\sigma\iota\acute{o}\varsigma$ = ungerade).

u der Forderung, dass Parawasserstoff nur Rotationsquanten von gerader, Orthowasserstoff nur solche von ungerader Laufzahl annehmen vermag. Hieraus ergibt sich aber, dass der Temperaturverlauf der Rotationswärme der beiden Modifikationen durchaus verschiedenartig sein muss, und zwar ist nach DENNISON¹⁾ in der allgemeinen Gleichung:

$$c_r = R x^2 \frac{d^2 \ln Q}{dx^2} \quad (1)$$

man setzen:

Für Parawasserstoff:

$$Q_P = e^{-\frac{x}{4}} + 5e^{-\left(\frac{5}{2}\right)^2 x} + 9e^{-\left(\frac{9}{2}\right)^2 x} \quad (2)$$

Für Orthowasserstoff:

$$Q_O = 3e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 x} + 7e^{-\left(\frac{7}{2}\right)^2 x} + 11e^{-\left(\frac{11}{2}\right)^2 x} \quad (3)$$

wobei x eine Abkürzung des Ausdrucks

$$\frac{h^2}{8\pi^2 J k T} \left(\equiv \frac{\Theta_r}{T} \right) \quad (4)$$

darstellt (J = Trägheitsmoment der Molekel).

Die beiden aus diesen Gleichungen unter Verwendung des bandenspektroskopisch ermittelten Trägheitsmoments ($J = 4.67 \cdot 10^{-41}$)²⁾ sich ergebenden Temperaturkurven der Rotationswärme sind auf Fig. 3 graphisch wiedergegeben (Kurve a und b).

Entsprechend den Quantengewichten 1 und 3 hat man anzunehmen, dass sich nach längerem Warten bei höheren Temperaturen oberhalb 0°C) Parawasserstoff und Orthowasserstoff in dem Mengenverhältnis 1:3 einstellen, d. h., dass normaler Wasserstoff aus einer Mischung von 25% Parawasserstoff und 75% Orthowasserstoff besteht. Infolgedessen ist nach der Mischungsregel für denselben eine Rotationswärme im Betrag von

$$c_r = \frac{c_{RP} + 3c_{RO}}{4} \quad (5)$$

man erwarten, deren Temperaturverlauf auf Fig. 3 durch die stark ausgezogene Kurve c veranschaulicht ist.

Die Möglichkeit einer experimentellen Realisierung der genannten drei Kurven ist selbstverständlich an die Bedingung geknüpft, dass die Kernkonfigurationen relativ stabil sind, so dass während einer

¹⁾ DENNISON, Proc. Royal Soc. London A 115, 483. 1927. ²⁾ HORI, Z. Physik 4, 834. 1927.

kurzdauernden Erwärmung oder Abkühlung, wie sie bei der Messung spezifischer Wärmen eintritt, keine gegenseitige Umwandlung der Modifikationen in merklichem Umfang stattfindet, andernfalls würde man zu einem völlig anders gearteten Kurvenverlauf gelangen.

Die bereits von DENNISON betonte Tatsache, dass der von einer Reihe von Autoren experimentell bei gewöhnlichem Wasserstoff ermittelte Temperaturverlauf der Rotationswärme sich ausgezeichnet der Kurve *c* anpasst, machte es bereits sehr wahrscheinlich, dass nicht nur diese Bedingung bei den üblichen Messverfahren in vollkommener ausreichender Weise erfüllt ist, sondern dass offenbar auch die sonstigen der Berechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen zutreffen sind. Obgleich speziell die Annahme von der Existenz der beiden H_2 -Modifikationen auch durch bandenspektroskopische Beobachtungen (Intensitätswechsel aufeinander folgender Bandenlinien) gestützt wurde, erschien es zur Beseitigung der letzten Zweifel doch unbedingt wünschenswert,

1. auf eine Änderung des Mischungsverhältnisses hinzuwirken, die qualitativ durch eine Änderung der Rotationswärme erkennbar sein müsste¹⁾,

2. bei positivem Ausfall dieses Versuchs quantitativ zu prüfen, ob der experimentell zu ermittelnde Kurvenverlauf durch die DENNISONschen Formeln, entsprechend dem jeweiligen Mischungsverhältnis γ , durch die Formel

$$c_r = \gamma c_{RP} + (1 - \gamma) c_{RO} \quad (1)$$

darstellbar ist. Dabei kam allerdings vorläufig nur eine relative Prüfung in Frage, da die spezifische Wärme zunächst das einzige experimentell verwendbare Unterscheidungsmerkmal der beiden Modifikationen darstellt, d. h. wir mussten uns darauf beschränken, den bei einer Temperatur gemessenen c_r -Wert unter Verwendung von (2) und (3) γ zu berechnen und dann zuzusehen, ob auch die Messpunkte bei den übrigen Temperaturen befriedigend auf der durch Gleichung (1) gegebenen Kurve liegen.

Was nun die Herbeiführung einer Änderung des normalen Mischungsverhältnisses anlangt, so lehrt ein Vergleich der Gleichungen (2) und (3), dass bei tiefen Temperaturen, wo nur die ersten Glieder

¹⁾ Etwa zu gleicher Zeit wurde diese Aufgabe von den Herren BONHOEFFER und HARTECK in Angriff genommen (loc. cit.); zum Nachweis einer Umwandlung einer der beiden H_2 -Modifikationen benutzten diese Autoren das Wärmeleitvermögen, welches bei Gasen unmittelbar von der spezifischen Wärme abhängt.

as Gewicht fallen, der Orthowasserstoff einen erheblich höheren Energieinhalt besitzt als der Parawasserstoff¹⁾. Falls somit überhaupt eine Umwandlungstendenz besteht, muss sich bei tiefen Temperaturen Parawasserstoff gegenüber dem Orthowasserstoff anreichern.

Das für die einzelnen Temperaturen gültige Gleichgewichtserhältnis lässt sich mühelos mit Hilfe der Reihen (2) und (3) berechnen (letzte ist noch mit dem Faktor 3 zu versehen); man gelangt auf diese Weise zu folgenden Zahlen:

abelle 1. Gleichgewichtskonzentrationen (in Prozenten) des Para- und Orthowasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen.

<i>T</i> [Grad abs.]	Parawasserstoff [in Prozenten]	Orthowasserstoff [in Prozenten]
21.2	99.7	0.3
28.3	97.8	2.2
42.5	85.8	14.2
60.0	65.2	34.8
85.0	48.0	52.0
170.0	25.3	74.7

Quantenmechanische Überlegungen führen nun zu dem Ergebnis, dass, wenn auch relativ selten, Übergänge zwischen den beiden H_2 -Modifikationen stattfinden müssen²⁾, und dass daher im Laufe längerer Zeiträume bei tiefer Temperatur in der Tat eine Anreicherung des Parawasserstoffs nachweisbar sein sollte. Obgleich eine genauere Voraussage über die Geschwindigkeit und den Mechanismus der Umwandlung nicht möglich war, erschien es doch von vornherein sehr wahrscheinlich, dass dieselbe durch Anwendung erhöhten Druckes eine erhebliche Beschleunigung erfahren würde.

Aus diesem Grunde erschien es zweckmässig, im Prinzip auf die von A. EUCKEN bereits im Jahre 1912 benutzte Versuchsanordnung zurückzugreifen³⁾, bei welcher das Gas bei etwa dem 150fachen der normalen Dichte in ein relativ dünnwandiges Stahlgefäss eingeschlossen wird. Die Durchführung wenigstens unserer ersten Versuche bestand dann einfach darin, dieses Gefäss samt seiner Füllung eine Reihe von Tagen auf der Temperatur der flüssigen Luft zu halten und zu Beginn sowie in gewissen Zeitabständen seine Wärmekapazität zu ermitteln.

¹⁾ Nach Gleichung (2), (3) und (4) beträgt der Unterschied $2 \theta, R = 2 \cdot 84.6 \cdot 1.986 = 336$ cal pro Mol, ist also sogar um etwa 50 % grösser als die Verdampfungswärme des H_2 . ²⁾ HEISENBERG, loc. cit., S. 264. ³⁾ Berl. Ber. 1912, 179.

Da sich später die Verwendung höherer Drucke als wünschenswert erwies, welche das Messgefäß nicht auszuhalten vermochte, arbeiteten wir bei den beiden letzten Versuchsreihen in der Weise, dass wir die Umwandlung in einem starkwandigen Stahlgefäß vornahmen und das Gas zur Messung der spezifischen Wärmen in das eigentliche Messgefäß rasch umfüllten.

2. Versuchsanordnung.

a) Das Messgefäß und sein Einbau.

Das zur Messung der spezifischen Wärme benutzte Versuchsgefäß bestand aus einem, aus nahtlos gezogenem Stahlrohr gefertigten zylindrischen Gefäß, das oben und unten durch aufgeschweisste halbkugelförmige Stahlkappen verschlossen war. Die

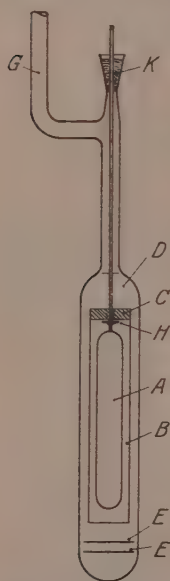


Fig. 1. Einbau des Messgefäßes.

Dimensionen des Gefäßes waren ähnlich wie bei EUCKEN¹⁾, da bei dieser Wahl das vom Volumen und Festigkeit abhängende Aufnahmevermögen des selben relativ gross ausfällt im Vergleich zu dem Gewicht (und damit der Wärmekapazität)²⁾. Zum Einfüllen des Gases diente eine Neusilberkapillare von 0.8 mm äusserem und 0.4 mm innerem Durchmesser und einer Länge von 35 cm (bis zum Ventil). Ihr Volumen konnte also vernachlässigt werden.

Gegenüber der ursprünglichen Anordnung EUCKENS wurden auf Grund neuerer Erfahrungen einige Verbesserungen angebracht, durch die sich eine merkliche Steigerung der Messgenauigkeit erreichen liess:

Vor allem wurde das Messgefäß A (Fig. 1) mit einem zylindrischen (adiabatischen) Mantel B aus Messing umgeben, der zur Erhöhung seiner Wärmekapazität oben eine Bleifüllung C trug. Um die Temperatur desselben derjenigen des Messgefäßes anpassen zu können, war auf ihm eine Heizwickelung angebracht, die durch eine besondere Stromquelle (Akkumulatorenbatterie von 16 Volt) gespeist wurde. Mittels eines Kupfer-Konstantanthermoelements konnte die Temperatur

¹⁾ EUCKEN, loc. cit. ²⁾ Das Gefäß hatte bei einem Gewicht von 46 g ein inneres Volumen von 45.5 cm³ (ermittelt als Mittelwert aus vier volumenmetrischen Messungen: 45.58, 45.43, 45.50, 45.51).

rdifferenz zwischen Mantel und Messgefäß jederzeit bestimmt werden. Die Kapillare wurde lose, ohne Wärmekontakt, durch die leifüllung *C* hindurchgeführt; ein an die Kapillare angelöteter kurzer upferdraht *H* hinderte den Mantel am Herabfallen. Zur Zentrierung waren oben und unten am Messgefäß *A* je drei kurze, radial nach aussen gehende Messingdrähte angelötet, deren freie Enden den rüber geführten Messingzylinder lose berührten (in die Figur nicht eingezeichnet). Zur Verhinderung einer Wärmezufuhr durch die (0.1 bzw. 0.2 mm starken, aus Kupfer bestehenden) Zuführungsdrähte, wurde die von CLUSIUS¹⁾ angegebene Anordnung benutzt, bei welcher e Drähte auf eine Länge von etwa 12 cm mittels Woodscher Leierung in eine rinnenförmige Vertiefung des adiabatischen Mantels eingebettet sind, so dass sie mit demselben in gute thermische Berührung treten²⁾.

Die Metallapparatur wurde von unten in das zunächst offene Glasgefäß *D* eingeführt, alsdann wurde dasselbe halbkugelförmig zugeschmolzen; hierbei dienten die beiden Glimmerscheiben *E* und *F* als Strahlungsschutz für die Metallapparatur. Die Zentrierung des Messingzylinders in dem Glasgefäß geschah ähnlich wie beim Messgefäß durch Messingstifte. Das Glasgefäß war in seinem oberen Teile zur Verhinderung von äusserer Einstrahlung versilbert. Mittels des Ableitungsrohres *G* konnte das Ganze an die Vakuumapparatur anschmolzen werden. Die Durchgangsstelle der Kapillaren und der Messkabel *K* wurde mittels eines Kolophonium-Wachskittes abgedichtet. Die Dimensionen der Messapparatur waren so gewählt, dass dieselbe bequem in einem hohen, etwa 2¹/₄ Liter fassenden DEWAR-gefäß Platz hatte, in welchem der Spiegel der Badflüssigkeit (flüssige Luft) ohne allzu grossen Verbrauch längere Zeit hindurch konstant gehalten werden konnte.

b) Elektrische Heizvorrichtung.

Zum Heizen des Messgefäßes wurde ein dünner Konstantandraht von etwa 580 Ω Widerstand benutzt. Derselbe war über einem dünnen Isolationspapier in Windungen möglichst konstanten Abstands um das Messgefäß gewickelt, wobei die etwas massiveren Kapfen mit einer engeren

1) K. CLUSIUS, Z. physikal. Chem. (B) 3, 45. 1929. 2) Um Fehler durch ungelungene Isolierung zu vermeiden, wurden dieselben zu drei voneinander getrennten Kabeln vereinigt, die vor dem Einbau in heissem Paraffin ausgekocht wurden.

Bewicklung versehen werden mussten, um eine tunlichst gleichmässige Erwärmung zu ermöglichen.

Über diesen Heizdraht war der Thermometerdraht gewickelt. Beide Drähte waren in einem bewährten Terpentinlack eingebettet, so dass ein guter Wärmekontakt zwischen den Drähten und der Metallwand des Messgefässes gewährleistet war.

Die zugeführte Energie wurde durch Messung von Stromstärke, Heizzeit und Widerstand der Heizwicklung ermittelt. Das Messen der Stromstärke geschah in bekannter Weise durch Kompensation der EMK eines Normalelements durch den Spannungsabfall längs eines Präzisionswiderstands; als Nullinstrument diente ein empfindliches ZEIGER-Galvanometer (Türmcheninstrument). Mittels passender gewählter parallel geschalteter Schiebewiderstände konnte leicht während einer Heizperiode die Zeigerstellung auf Null gehalten werden, da die Widerstandsänderung derselben auch innerhalb eines grösseren Temperaturbereichs nur sehr gering war. Der Heizdraht konnte vor und nach jedem Einzelversuch durch Betätigung einer Wippe in die zur Temperaturmessung benutzte WHEATSTONESche Brückenanordnung eingeschaltet werden und sein Widerstand auf 0.20_{00} genau gemessen werden. Die Heizstromstärke betrug bei allen Versuchen 40-73 Milliamp.

Zur Zeitmessung diente eine Stoppuhr mit $\frac{1}{50}$ -Sekunden-Einteilung, der Gang derselben wurde von Zeit zu Zeit mit einer gehenden Taschenuhr verglichen. Die Heizzeit dürfte bis auf 0.30_{00} genau gemessen sein; es handelt sich bei allen Messungen um Heizzeiten von 45 bis 130 Sekunden. Heizstromkreis, Kompensationsstromkreis und Stoppuhr wurden durch eine Schaltvorrichtung gleichzeitig betätigt¹⁾.

c) Temperaturmessung.

Zur Temperaturmessung wurde ein Platindraht von etwa 0.05 mm Durchmesser verwandt, dessen Gesamtwiderstand bei 0° etwa 110 Ohm betrug. Der Widerstand wurde gemessen durch eine WHEATSTONESche Brückenschaltung im Brückenverhältnis 1:1. Der Widerstand der Zuleitungsdrähte wurde durch Anbringung von drei Zuleitungen bekannter Weise eliminiert. Als Nullinstrument für die Brückenschaltung diente ein DIESELHORSTsches Spiegelgalvanometer der Firma Siemens & Halske. Der Nullwiderstand des Platinthermometers wurde

¹⁾ Siehe Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1, S. 77. Leipzig 1906.

on Zeit zu Zeit kontrolliert und nur geringe Änderungen festgestellt. Der Anschluss der Angaben des Widerstandsdrahtes an die normale Temperaturskala wurde in der üblichen Weise durch einige Widerstandsmessungen bei bekannten (mittels des Sauerstoffdampfdruckthermometers festgelegten) Temperaturen und Verwendung der (ATTHIESSEN-NERNSTschen α -Regel hergestellt.

d) Sonstige apparative Vorrichtungen (zur Bestimmung der Molmenge des Gases usw.).

Fig. 2 zeigt schematisch die Gesamtapparatur. Auf derselben bedeutet *H* die eigentliche Messapparatur (Fig. 1). Die Füllung des Messgefäßes geschah von der Vorratsbombe *M* aus. Ein Stahlgefäß *O*,

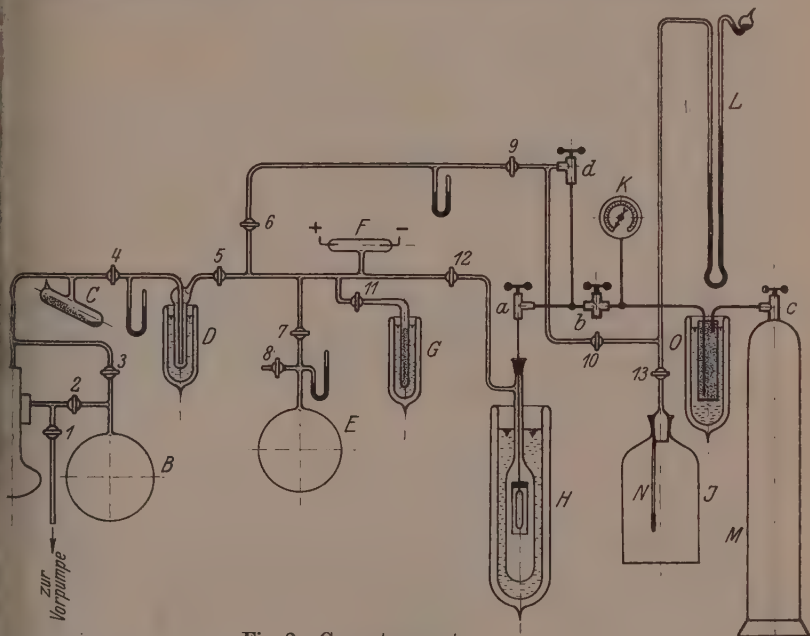


Fig. 2. Gesamtapparatur.

das mit aktiver Kohle gefüllt war und in flüssige Luft tauchte, diente zur Reinigung¹⁾. Der Füllungsdruck, etwa 50 Atm., wurde vom

¹⁾ Da der Druck während des Durchleitens durch das mit Holzkohle gefüllte Gefäß dauernd anwuchs, war nicht zu befürchten, dass adsorbierter Wasserstoff, welcher eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des Parawasserstoffs zeigen müsste, in das Messgefäß gelangte.

Präzisionsmanometer *K* abgelesen. Bei der Überfüllung kamen an den Abschlussorganen drei Hochdrucknadelventile *a*, *b*, *c* zur Verwendung, die nach beiden Seiten hin absolut dicht hielten¹⁾.

Zur Bestimmung der Molmenge des im Calorimeter befindlichen Versuchsgases, die nach Beendigung der calorimetrischen Messung vorgenommen wurde, diente das 6.836 Liter²⁾ fassende evakuierte Gefäß *J*, in welches das Gas über die Ventile *a*, *d* und den Hahn 1 eingeleitet wurde. Die Temperatur im Innern konnte mittels des Quecksilberthermometers *N*, der Druck an dem Quecksilbermanometer *L* abgelesen werden³⁾.

Die Berechnung erfolgte auf Grund des BOYLE-MARIOTTE-GAY LUSSACschen Gasgesetzes: die Abweichungen vom idealen Gaszustand konnten vernachlässigt werden.

Zur Herstellung des im Calorimeter *H* nötigen Hochvakuum diente die Quarzdiffusionspumpe *A*, welche in der Regel auf dem evakuierten Ballon *B* als Vorvakuum arbeitete. *C* stellt ein Gefäß mit Phosphorpentoxyd dar zur Trockenhaltung der Apparatur. *D* ein Ausfrierrohr, das in flüssige Luft getaucht wurde, und *G* ein solches mit aktiver Kohle. (Letzteres brauchte indessen in der Regel nicht verwendet zu werden.)

Ein Vorratsgefäß *E* war mit Helium gefüllt, um im Bedarfsfalle (z. B. beim Abkühlen des Calorimeters von Zimmertemperatur auf die der flüssigen Luft) einen guten Wärmekontakt zwischen dem Messgefäß und der Badflüssigkeit herzustellen.

3. Versuchsergebnisse.

a) Genauigkeit.

Da die Wärmekapazität des Gases nur etwa 25 bis 32°, der Wärmekapazität des Messgefäßes betrug und die gesuchte Rotationswärme nur einen Bruchteil der gesamten Molwärme ausmacht, kam es in erster Linie darauf an, zu prüfen, ob die relative Messgenauigkeit der benutzten Versuchsanordnung hinreichend gross, d. h. die Streu-

¹⁾ Die Ventile wurden uns liebenswürdigerweise von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zur Verfügung gestellt. ²⁾ Einschliesslich des einige Kubikzentimeter betragenden Volumens der Zuleitungsrohre. ³⁾ Zu der so ermittelten Molzahl kam selbstverständlich noch die in dem Messgefäß bei dem abgelesenen Druck und der besonders gemessenen Temperatur desselben bei Beendigung des Überströmens zurückbleibende Molmenge, die rund 1% der Gesamtmenge betrug.

hler der Einzelmessungen genügend klein waren¹⁾. Letztere hängen in erster Linie von der Grösse und der Gleichmässigkeit der Temperaturgänge vor und nach der Heizung ab. Durchschnittlich betrug die gesamte Gangkorrektur 2 bis 3% der beobachteten Temperaturerhöhung; da die Gänge sehr gleichmässig waren, darf man annehmen, dass die Unsicherheit der Gangkorrektur 5% nicht wesentlich übersteigt; im Durchschnitt wäre danach ein zufälliger Fehler der Einzelmessungen von etwa 1 bis 1.5⁰/₁₀₀ zu erwarten. Dass diese Schätzung ungefähr zutrifft, zeigt die Tabelle 2, in welcher ein Teil der Ergebnisse der wiederholt ausgeführten Leergefässmessungen, sowie deren Abweichungen gegenüber dem graphischen Mittelwert wiedergegeben sind.

Tabelle 2. Wärmekapazität C des Leergefässes zwischen 89° und 160° abs.

T	C (Einzelmessung)	C (graphischer Mittelwert)	Δ (Prozent)
+ 89.39	2.355	2.350	+ 0.21
○ 93.49	2.501	2.503	— 0.08
× 99.17	2.702	2.707	— 0.18
× 105.27	2.908	2.914	— 0.21
+ 114.52	3.196	3.200	— 0.12
× 116.79	3.268	3.268	± 0.00
+ 120.83	3.369	3.372	— 0.09
× 122.80	3.430	3.427	+ 0.09
× 129.05	3.580	3.580	± 0.00
○ 135.68	3.735	3.739	— 0.11
○ 136.38	3.750	3.752	— 0.05
× 141.62	3.862	3.865	— 0.08
× 147.73	3.992	3.989	+ 0.08
○ 149.90	4.029	4.032	— 0.07
○ 154.62	4.118	4.118	± 0.00
○ 156.88	4.153	4.157	— 0.10

× Messung am 19. Februar.

○ Messung am 7. März.

+ Messung am 12. März.

○ Messung am 6. Mai.

¹⁾ Systematische Fehler fallen demgegenüber weniger ins Gewicht, da diese bei der Differenzbildung nicht vergrössert werden. Dieselben lassen sich bekanntlich bei der elektrischen Vakuumcalorimetrie leicht in engen Grenzen halten. Nimmt man im vorliegenden Falle an, dass der Fehler der elektrischen Energiemessung 0.3%, der der Temperaturmessung 0.5%, der bei der Bestimmung der Molzahl 0.2% betrug, so ist der systematische Gesamtfehler auf etwa 0.5% einzuschätzen. Die feizdichte war bei den Versuchen stets so gering, dass nach unseren Erfahrungen Wärmeverluste infolge einer äusseren Überheizung, die bei starker Energiezufuhr Messungen von Schmelzwärmen und dergleichen) zuweilen auftreten, als ausgeschlossen zu bezeichnen sind.

Es ist hiernach zu erwarten, dass im Durchschnitt der zufällige Fehler der Einzelmessung, bezogen auf die Molwärmen des H_2 etwa 0.5%, bezogen auf die Rotationswärme etwa 1.5% beträgt.

b) Zahlenwerte.

Die wiederholte Untersuchung einer H_2 -Füllung, bei welcher sich 0.2448 Mole in einem Messgefäß befanden, führte zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 3.

Versuchsreihe 1. 0.2448 Mole H_2 . Messung am 19. Februar 1929
(unmittelbar nach der Füllung).

T [Grad abs.]	C (gefüllt) [cal/Grad]	C (leer) [cal/Grad]	ΔC [cal/Grad]	c_p [cal/Mol, Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]
94.12	3.349	2.529	0.820	3.343	0.363
100.42	3.598	2.751	0.847	3.458	0.478
106.64	3.822	2.960	0.862	3.518	0.538
112.52	4.024	3.142	0.882	3.602	0.622
118.63	4.213	3.318	0.895	3.658	0.678
136.62	4.709	3.760	0.949	3.876	0.896
142.89	4.847	3.890	0.957	3.910	0.930
148.98	4.991	4.000	0.991	4.042	1.062

Tabelle 4.

Dieselbe Füllung wie in Tabelle 3. Messung am 25. Februar 1929

T [Grad abs.]	C (gefüllt) [cal/Grad]	C (leer) [cal/Grad]	ΔC [cal/Grad]	c_p [cal/Mol, Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]
99.78	3.594	2.731	0.863	3.525	0.545
105.62	3.807	2.926	0.881	3.600	0.620
111.42	4.009	3.108	0.901	3.685	0.702
117.30	4.205	3.280	0.924	3.776	0.796
135.01	4.708	3.724	0.984	4.021	1.041
141.14	4.842	3.852	0.990	4.049	1.069
146.99	4.992	3.971	1.021	4.171	1.191

Tabelle 5.

Dieselbe Füllung wie in Tabelle 3. Messung am 3. März 1929.

T [Grad abs.]	C (gefüllt) [cal/Grad]	C (leer) [cal/Grad]	ΔC [cal/Grad]	c_p [cal/Mol, Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]
89.72	3.203	2.368	0.835	3.412	0.432
95.98	3.452	2.599	0.853	3.486	0.506
108.17	3.912	3.008	0.904	3.694	0.714
113.96	4.112	3.183	0.929	3.796	0.816
119.83	4.316	3.352	0.964	3.940	0.960
125.69	4.476	3.500	0.976	3.989	1.009
131.54	4.641	3.640	1.001	4.091	1.111
137.25	4.803	3.775	1.028	4.200	1.220
145.38	4.980	3.940	1.040	4.249	1.269

Im Anschluss hieran gelangte Wasserstoff zur Messung, der 4 Tage lang unter einem Druck von 180 Atm. bei etwa 70° abs. in Berührung mit Platinasbest gehalten war. Wir vermuteten, dass es durch diese Massnahmen möglich sein werde, die Gleichgewichtskonzentration des Parawasserstoffs $\gamma_p = 0.56$ zu erreichen, wie indessen die folgende Tabelle 6 lehrt (vgl. auch besonders Fig. 3), war die Umwandlung nur bis etwa 43% Parawasserstoff fortgeschritten.

Tabelle 6. Versuchsreihe 2. 0.2460 Mole. Messung am 18. März 1929.

T Grad abs.]	C (gefüllt) [cal/Grad]	C (leer) [cal/Grad]	ΔC [cal/Grad]	c_v [cal/Mol, Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]
90.61	3.251	2.401	0.850	3.455	0.475
95.84	3.477	2.594	0.883	3.590	0.610
101.91	3.708	2.801	0.907	3.687	0.707
107.98	3.937	3.001	0.936	3.804	0.824
114.14	4.165	3.189	0.976	3.967	0.987
120.45	4.359	3.367	0.992	4.031	1.051
126.91	4.544	3.530	1.014	4.123	1.143
133.06	4.730	3.680	1.050	4.270	1.290
139.13	4.872	3.812	1.060	4.310	1.330
142.56	4.952	3.882	1.070	4.351	1.371
145.53	5.045	3.941	1.104	4.487	1.507

Schliesslich wurden noch Messungen mit einer Wasserstoffprobe ausgeführt, die 7 Tage bei 100 Atm. ohne Anwesenheit eines Katalysators auf einer Temperatur von etwa 82° gehalten war; die Ergebnisse derselben sind in der Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7. Versuchsreihe 3. 0.2905 Mole. Messung am 1. Juni 1929.

T Grad abs.]	C (gefüllt) [cal/Grad]	C (leer) [cal/Grad]	ΔC [cal/Grad]	c_v [cal/Mol, Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]
95.10	3.620	2.560	1.049	3.610	0.630
100.88	3.851	2.763	1.088	3.746	0.766
106.38	4.051	2.947	1.104	3.803	0.823
111.77	4.228	3.112	1.116	3.843	0.863
117.88	4.459	3.291	1.168	4.020	1.040
124.16	4.650	3.456	1.194	4.111	1.131
130.21	4.839	3.605	1.234	4.250	1.270
137.05	5.002	3.760	1.242	4.278	1.298
143.60	5.177	3.899	1.278	4.402	1.422
150.53	5.331	4.034	1.297	4.477	1.497

4. Besprechung der Ergebnisse.

a) Rotationswärme.

Die in Tabelle 3 bis 7 angegebenen Zahlenwerte der Rotationswärme sind graphisch auf Fig. 3 dargestellt, in welche ausserdem noch eine Anzahl älterer c_r -Werte für gewöhnlichen Wasserstoff, sowie

die in der nachfolgenden Arbeit für nahezu reinen Parawasserstoff erhaltenen Ergebnisse aufgenommen sind. Man erkennt, dass die bereits nach 6tägigem Warten (ohne Verwendung eines Katalysators) erhaltene Zahlenreihe (Tabelle 4) eine Änderung der Rotationswärme anzeigt, welche die Grösse der Versuchsfehler um das mehrfache übersteigt. Damit konnte das Vorhandensein zweier H_2 -Modifikationen von verschiedener spezifischer Wärme, von denen sich die eine in die andere bei tiefer Temperatur umwandelt, als qualitativ erwiesen gelten.

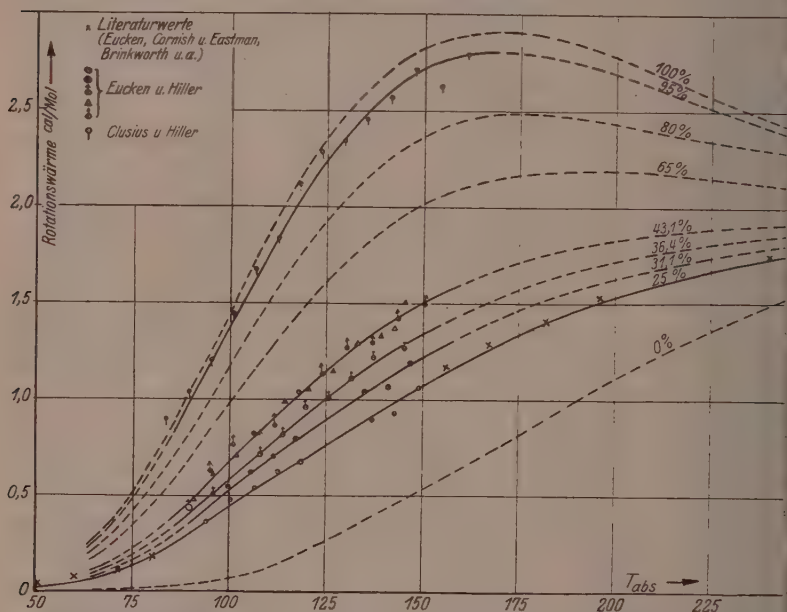


Fig. 3. Beobachtungsergebnisse und theoretische Kurven für die Rotationswärme des Wasserstoffs bei verschiedenem Gehalt an Parawasserstoff.

Die quantitative Prüfung der oben besprochenen Ansätze geschah in der Weise, dass für bestimmte Molenbrüche γ_p des Parawasserstoffs (anstatt 0.25) 0.311, 0.364, 0.431 und 0.95 der Verlauf der Rotationswärme nach Gleichung (6) [unter Verwendung von (2) und (3)] berechnet wurde, wodurch man zu den punktiert gezeichneten Kurven *d*, *e*, *f*, *g* gelangt. Wie man erkennt, schmiegen sich die Beobachtungen den Kurven durchaus befriedigend an; bemerkenswer-

insbesondere, dass das von der Theorie geforderte Maximum der Rotationswärme des Parawasserstoffs bei etwa 170° bei der Kurve *g* deutlich hervortritt. Insgesamt kann es nach unseren Ergebnissen wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die Reihen (2) und (3) mittels (4) die richtigen Ausdrücke für die Rotationswärme der beiden H_2 -Modifikationen liefern und daher ihre statistische Energieverteilung zutreffend wiedergeben.

b) Umwandlungsgeschwindigkeit.

Zwar entsprach eine genauere Verfolgung der Umwandlungsgeschwindigkeit und der sie bedingenden Einflüsse nicht dem eigentlichen Plan unserer Untersuchung, doch lassen sich aus unseren Beobachtungen trotzdem einige diesbezügliche, wenn auch provisorische Schlussfolgerungen ziehen, die immerhin von Interesse sein dürften, da sie die Arbeit BONHOEFFERS und HARTECKS in einigen Punkten ergänzen.

a) Zunächst zeigt sich, dass die Umwandlung bei konstantem Druck befriedigend dem für eine vollständige monomolekulare Reaktion gültigen Ansatz

$$\frac{1}{0.4343(1+K) \cdot t} \log \frac{0.75 - K \cdot 0.25}{1 - (1+K) \cdot \gamma_p} = k \quad (7)$$

folgt, da sich mit demselben unter Verwendung des für 82° aus Tabelle 1 zu entnehmenden Wertes $K = 1$ die nach 6 Tagen und $12\frac{3}{4}$ Tagen festgestellte Zunahme des Parawasserstoffs bei der zweiten und dritten Reihe der ersten Versuchsgruppe befriedigend wiedergeben lässt.

Tabelle 8. Geschwindigkeitskonstante k der Umwandlung unter verschiedenen Bedingungen.

Versuchsreihe	T in Grad	K	k (rezipr. Tage)	Konzentration (Mol/Liter)
1	etwa 82	1.0	0.0241	5.5
3	" 82	1.0	0.0921	etwa 12.5
BONHOEFFER u. HARTECK ¹⁾	82	1.0	0.134	" 14.0
2	etwa 70	0.78	0.121	" 17
flüssiger Wasserstoff nach BONHOEFFER u. HARTECK ¹⁾	20.4	0	0.180	35

β) Die aus unseren Versuchen mittels Gleichung (7) zu berechnenden Geschwindigkeitskonstanten k sind in Tabelle 8

¹⁾ BONHOEFFER und HARTECK, loc. cit., S. 106.

zusammengestellt, in welche wir auch noch die Ergebnisse zweier Beobachtungen BONHOEFFERS und HARTECKS bei 82° und 20.4° (flüssiger Wasserstoff) aufgenommen haben.

Es zeigt sich, dass die Geschwindigkeitskonstante bei einer bestimmten Temperatur stärker als proportional mit der Konzentration (in dem untersuchten Intervall etwa annähernd proportional dem

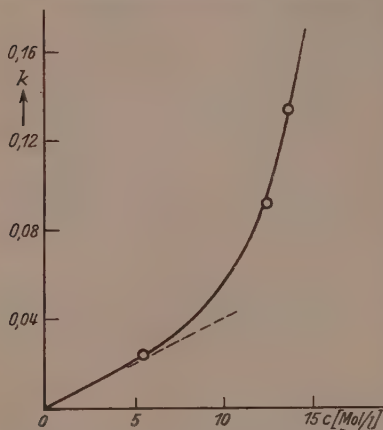


Fig. 4. Abhängigkeit der Konstanten k der Umwandlungsgeschwindigkeit von der Konzentration (bei 80° abs.).

Quadrat derselben) zunimmt. Letzteres mussten indessen bei unseren Versuchen die Konzentrationen so hoch gewählt werden, dass nach ihnen kein sicheres Urteil über das Verhalten der Umwandlungsgeschwindigkeit bei geringen Drucken möglich ist. Wir halten es für wahrscheinlich, dass sich die Geschwindigkeitskonstante bei 82° bei geringen Dichten linear mit der Konzentration zunimmt (vgl. Fig. 4), was soviel besagen würde, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der Zahl der Zusammenstöße proportional ist, dass also für eine Umwandlung einer Molekel ein Zusammenstoß mit einer beliebigen zweiten Molekel erforderlich ist¹. Die bei hohen Dichten etwa quadratische Zunahme der Geschwindigkeit

¹) Etwas Derartiges erscheint von vornherein durchaus plausibel, denn wenn man annimmt, dass die Orthowasserstoffmolekel spontan in gewissen Zeitpunkten in einen Zustand gelangt, in welchem an sich eine Umwandlung in Parawasserstoff möglich ist, so kann dieselbe (da die Möglichkeit einer Ausstrahlung fehlt) nur dann realisiert werden, wenn gleichzeitig ein Zusammenstoß mit einer zweiten Molekel erfolgt, da nur auf diese Weise die überschüssige Rotationsenergie des Orthowasserstoffs durch Verwandlung in Translationsenergie abgegeben werden kann. Eine Verwirklichung der an sich vorhandenen, aber meistens latent bleibenden Umwandlungsmöglichkeiten, kann daher um so häufiger eintreten, je grösser die Zahl der Zusammenstöße, d. h. um so höher der Druck ist. Diese Auffassung bietet auch eine einfache Erklärung für den Befund BONHOEFFERS und HARTECKS, nach dem die Umwandlungsgeschwindigkeit im adsorbierten Zustand erheblich grösser ist als im Gasraum: da hier die überschüssige Rotationsenergie des Orthowasserstoffs jederzeit von dem Adsorbens aufgenommen werden kann, führt jede latente Umwandlungsmöglichkeit tatsächlich zur Umwandlung.

Leitkonstanten erklärt sich dann einfach dadurch, dass in diesem Gebiet wegen des merklich ins Gewicht fallenden Eigenvolumens der Molekeln die Zahl der Zusammenstösse stärker als proportional mit der Konzentration anwächst.

γ) Die beiden letzten in Tabelle 8 angegebenen Versuche sind nicht ohne weiteres mit den vorangehenden vergleichbar, so dass sie nur zu qualitativen Schlüssen verwendbar sind. Zunächst zeigt sich, dass die Versuchsreihe 2, bei welcher Platinasbest als Katalysator benutzt wurde, sich gut in die übrigen Reihen einordnet; es ergibt sich also, dass Platin bei tiefer Temperatur die Umwandlung nicht katalysiert, während es sie nach BONHOEFFER und HARTECK bereits bei Zimmertemperatur stark beschleunigt. Dieser negative Befund erscheint uns aus dem Grunde bedeutungsvoll, weil er es wahrscheinlich macht, dass auch die aus Eisen bestehenden Gefässwände nicht katalytisch wirksam waren, dass sich also die von uns gemessene Umwandlungsgeschwindigkeit tatsächlich auf die homogene Gasphase bezieht.

δ) Wäre die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Temperatur unabhängig, so wäre bei den beiden Versuchen bei 70° und 20.4° im Hinblick auf die bei 82° festgestellte beträchtliche Dichteabhängigkeit erheblich grössere k -Werte zu erwarten, als sie tatsächlich ermittelt wurden. Es ergibt sich also, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit im homogenen Gasraum (bezogen auf gleiche Dichte) zwischen 82° und 20° abs. mit sinkender Temperatur, wenn auch nicht allzu beträchtlich, abnimmt. Auch diese Aussage steht mit den Ergebnissen BONHOEFFERS und HARTECKS in Einklang, da diese Autoren (loc. cit. S. 108) fanden, dass sich bei Zimmertemperatur unter hohem Druck (etwa bei einer Konzentration von 14 Mol/Liter) ein grosser Teil des bei tiefer Temperatur gebildeten Parawasserstoffs bereits in wenigen Stunden in Orthowasserstoff zurückverwandelt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Desgleichen danken wir Herrn Dr. Ing. K. CLUSIUS für seine wertvollen Ratschläge und seine tätige Hilfsbereitschaft bei den Messungen.

Breslau, Physikal.-chem. Institut der Techn. Hochschule.

Die spezifischen Wärmen des Parawasserstoffs in festem, flüssigem und gasförmigem Zustande.

Von

Klaus Clusius und Kurt Hiller.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 6. 29.)

Es wird eine relativ einfache Anordnung beschrieben, die Parawasserstoff in grösseren Mengen herzustellen und zu komprimieren erlaubt. Die spez. Wärme von flüssigem und festem Parawasserstoff und seine Schmelzwärme werden ermittelt und innerhalb der Fehlergrenzen mit denen des gewöhnlichen Wasserstoffs übereinstimmend gefunden. Die spez. Wärme des Parawasserstoffs überschreitet bei 115° abs. den klassischen Wert für den zweiatomigen Rotator in Übereinstimmung mit dem theoretisch geforderten Verlauf und wird bis zu dem Wert von 2.7 cal bei 160° abs. quantitativ verfolgt.

In der voranstehenden Arbeit ist von A. EUCKEN und K. HILLER¹ gezeigt worden, dass gewöhnlicher Wasserstoff, den man unter erhöhtem Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft mehrere Tage stehen lässt, eine Verschiebung des bei Zimmertemperatur vorhandenen Gleichgewichtes zwischen Ortho- und Parawasserstoff zugunsten des letzteren erfährt, was sich durch eine Zunahme der Rotationswärme bemerkbar macht. Eine Reindarstellung der Paraform ist jedoch bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht möglich, wie direkt aus den Zustandssummen erschlossen werden kann; erst bei etwa 20° abs. liegt das Gleichgewicht zu 99,7% auf der Seite der Paraform. Wie nun BONHOEFFER und HARTECK²) nachgewiesen haben, lässt sich katalytisch die Einstellung des Gleichgewichts erzwingen: Man braucht nur bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs an Holzkohle Wasserstoff absorbieren und später wieder verdampfen zu lassen, um praktisch reinen Parawasserstoff zu erhalten.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, einige thermische Daten des Parawasserstoffs möglichst genau zu bestimmen, zumal ein Teil der erforderlichen Apparatur schon vorhanden war. Einmalrichteten wir unser Augenmerk auf die interessante Forderung der Theorie, dass Parawasserstoff zwischen 115 und

¹) A. EUCKEN und K. HILLER, Z. physikal. Chem. (B) 4, 113. 1929. ²) BONHOEFFER und HARTECK, Berl. Ber. 1929. 103.

etwa 300° abs. den klassischen Wert für die Rotationswärme des zweiatomigen Gases von $\frac{2}{2} R$ zeitweilig überschreiten und ein Maximum durchlaufen soll. Andererseits mussten im Hinblick auf die Tatsache, dass gewöhnlicher Wasserstoff eine Gasmischung ist, Messungen der spezifischen Wärme im festen und flüssigen Aggregatzustande von besonderem Interesse sein. Ausserdem schienen einige orientierende Versuche über eine eventuelle Schmelzpunktsverschiebung und Dampfdruckänderung von Wichtigkeit.

Eine Schwierigkeit schien zunächst in der Notwendigkeit zu liegen, den bei etwa Atmosphärendruck durch Adsorption gebildeten und danach abgepumpten Parawasserstoff möglichst schnell auf hohen Druck zu bringen, um ihn im Calorimeter messen zu können; doch konnte diese Aufgabe, wie später beschrieben, verhältnismässig einfach gelöst werden. Sehr hinderlich für unsere Bemühungen war der Umstand, dass unsere Versuche von vornherein auf eine relativ geringe Menge flüssigen Wasserstoffs eingestellt werden mussten, da wir bei dessen Herstellung allein auf die im Institut vorhandenen kleinen Apparate angewiesen waren. Es gelang jedoch die Durchföhrung einer relativ einfachen Apparatur¹⁾, die vielleicht von allgemeinem Interesse sein dürfte und deshalb etwa genauer beschrieben werden soll.

Versuchsanordnung.

Die Hauptteile unserer Versuchsanordnung sind auf Fig. 1 schematisiert dargestellt. Aus einem Gasometer *G* strömte Bombenwasserstoff (elektrolytisch hergestellt 99.8% rein) zunächst durch ein Trockenrohr *T* mit Chlorcalcium, an das sich ein Absorptionsrohr *A* mit aktiver entgaster Kohle anschloss, die durch flüssige Luft geköhlt wurde. Das eigentliche Umwandlungsgefäss *M* hatte eine Füllung von hochaktiver Kohle²⁾ und tauchte dauernd in flüssigen Wasserstoff, der vor zu rascher Verdampfung durch ein Dewargefäss mit flüssiger Luft geschützt wurde. Bei 20° abs. adsorbierten 85 g Kohle etwa 35 Liter Wasserstoff von Normaldruck; da die Dichte der aktiven Kohle etwa 1.57 beträgt, erfuhr der Wasserstoff eine Kompression im Verhältniss von 1:1200 wenn man den Raum der Kohlenstoff-

¹⁾ Zur Durchföhrung eines Versuchs kamen wir schliesslich mit etwa 2 Litern flüssigen Wasserstoffs und 20 Litern flüssiger Luft aus. ²⁾ Die Kohle wurde uns von der Auergesellschaft kostenlos zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken möchten.

atome berücksichtigt, der ja dem Wasserstoff nicht zugänglich ist. Die verschiedenen Kohlerohre konnten über die einzelnen Verbindungsleitungen mit einer Stahlpumpe und dem links unten skizzierten Hochvakuumaggregat bei gleichzeitigem Erhitzen auf 300° zunächst gut entgast werden. Zwei Quecksilbermanometer M' und M'' zeigten den Absorptionsdruck an, der sich auf etwa 600 mm Hg belief. Die Absorptionszeit wurde auf 10 Stunden ausgedehnt, da solange flüssiger Wasserstoff in dem Dewargefäß vorhanden war.

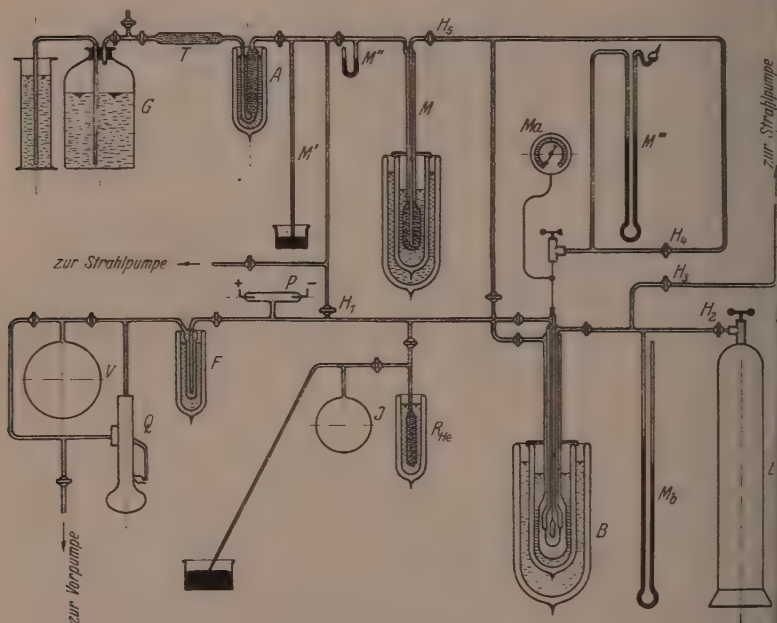


Fig. 1. Gesamtapparat.

Inzwischen mussten an der rechts unten skizzierten Apparatur alle weiteren Vorbereitungen getroffen werden. Der gebildete Parawasserstoff sollte zuerst in die kleine Stahlbombe B (etwa 10 cm Inhalt) gebracht werden, in der die Messung der spezifischen Wärme im festen und flüssigen Zustande erfolgen konnte. Zu diesem Zwecke war B mit einem Heiz- und einem Temperaturmessdraht versehen, so dass Messungen der spezifischen Wärme nach der Methode des Vakuumcalorimeters möglich waren. Dies

ordnung ist von einem von uns kürzlich ausführlich beschrieben und zu ähnlichen Aufgaben verwendet worden¹⁾. Ein dreifacher Glasmantel umgibt zunächst die Bombe *B*. Der mittelste kann über die Hähne H_2 und H_3 mit einer Wasserstoffbombe *Bo* von 2 Atm. Druck oder mit einem sehr leistungsfähigen Pumpenaggregat verbunden werden; die beiden anderen Mäntel können dagegen zum Temperatúrausgleich mit etwas reinem Helium aus dem Rohr R_{He} gefüllt oder mit der Quarzpumpe zur thermischen Isolation auf Hochvakuum entleert werden.

Die Messbombe *B* steht durch eine dünne Neusilberröhre (0.8 mm innerer und 1.1 mm äusserer Durchmesser) mit einem Metallmanometer *Ma* und einem Hochdruckventil in Verbindung; von diesem führt eine Glasleitung einmal zu einem Quecksilbermanometer M'' , in dem die Drucke mit einem Kathetometer abgelesen werden können, andererseits zu dem Gefäss *M*, in dem der Parawasserstoff gebildet wird. Um diesen nun aus *M* in die Stahlbombe *B* zu schaffen, wurden zuerst das Calorimeter *B*, sowie alle dazugehörigen Leitungen aufste evakuiert; dann kühlten wir die Glasmäntel um *B* mit flüssigem Wasserstoff ab und kondensierten ausserdem aus der Bombe *Bo* in den mittelsten Mantel etwa 30 cm³ flüssigen Wasserstoff. Dann entleerten wir den äussersten Mantel, während *B* weiter in der Heliumatmosphäre hängen blieb. Jetzt wurden etwa 20% des in *M* kondensierten Wasserstoffs mit der Stahlpumpe weggesaugt, um sicher zu sein, dass nur noch stark adsorbiert gewesener Wasserstoff aus den Poren der Kohle austrat. Schliesslich liessen wir den flüssigen Wasserstoff im mittelsten Mantel bei *B* unter stark vermindertem Druck sieden, bis er fest wurde (etwa 14° abs.) und öffneten die Hähne H_4 und H_5 , durch die der Parawasserstoff am Grunde des Adsorptionsgefässes abgezogen werden konnte. Der Parawasserstoff kondensierte sich sofort in *B*, und es gelang auf diese Weise, in 40 Minuten etwa 7.5 Liter Gas in die Calorimeterbombe zu füllen. Nach Beendigung dieser Operation wurde das Ventil geschlossen, *B* mittels des festen Wasserstoffs auf 10° abs. abgekühlt, das Helium im Innenum ausgepumpt und die spezifische Wärme des festen und flüssigen Kondensates in drei Messreihen bestimmt.

Zuletzt wurde noch eine Bestimmung der Rotationswärme des gasförmigen Parawasserstoffs vorgenommen, aus deren

¹⁾ Z. physikal. Chem. (B) 3, 41, 1929.

Verhalten wir auch gleichzeitig den Prozentsatz an Parawasserstoff bestimmen konnten. Zu diesem Zwecke diente die in der vorstehenden Arbeit abgebildete Apparatur (Fig. 2), wobei das Ventil unseres Calorimeters *B* durch eine dünne Kapillare mit dem Ventil des EUCKEN-HILLERSchen Messgefäßes verbunden wurde. Um die Überführung des Wasserstoffs zu erwirken, musste er in *B* vollständig verdampft werden. Diese Aufgabe erledigte sich von selbst sehr einfach dadurch, dass wir atmosphärische Luft in den Raum um das Calorimeter einströmen liessen, wo sie sich sofort kondensierte und die Temperatur auf etwa 70° abs. steigen liess; es konnte so sämtlicher Wasserstoff binnen 1 Minute auf über 180 Atm. komprimiert und dann grösstenteils in die zweite Apparatur entspannt werden. Dort wurde seine spezifische Wärme, wie voranstehend beschrieben, sehr exakt zwischen 80° und 160° abs. gemessen. Den zwischen den Ventilen und in *B* verbleibenden Anteil füllten wir in die Messflasche *A* um seine Menge zu ermitteln, da sie zur Berechnung der spezifischen Wärme des festen und flüssigen Zustandes berücksichtigt werden musste.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse für die spezifische Wärme in festem und flüssigen Zustande sind in Tabelle 1 und Fig. 2 zusammengestellt. In der Tabelle sind von links nach rechts aufgeführt: die Mitteltemperatur T_m , die gesamte Wärmekapazität (Calorimeter + Inhalt) W_c , die Kapazität des Leergefäßes W_L , die aus Blindversuchen gewonnen

Tabelle 1. 0.3558 Mole Parawasserstoff.

Versuchsreihe	T_m	W_c	W_L	C_p	ϵ_D
		(Leergefäß + Inhalt)	Leergefäß in cal		
Fest	III	11.09	0.257	0.005	93.5
	I	11.28	0.281	0.006	92.2
	II	11.60	0.301	0.006	92.0
	III	12.40	0.370	0.008	90.6
	I	12.46	0.364	0.008	91.6
Schmelzpunkt: 13.88° abs.					
Flüssig	II	15.14	1.227	0.015	—
	III	15.40	1.276	0.016	—
	II	16.36	1.323	0.019	—
	III	16.58	1.327	0.020	—
	II	17.90	1.431	0.024	—
	III	18.02	1.404	0.025	—

urde und die Molwärme C_p mit der DEBYEschen charakteristischen Temperatur Θ_D . Wie man bemerkt, fällt das Leergefäß, dessen äusserst geringer Wärmeinhalt nur auf etwa 5% genau bestimmt werden konnte, sehr wenig ins Gewicht. Ein Blick auf Fig. 2, in der ältere Messungen mit angegeben sind, lehrt sofort, dass die spezifischen Wärmen von gewöhnlichem¹⁾ und Parawasserstoff innerhalb der Messgenauigkeit, die etwa 1 bis 1.5% betragen mag, gleich sind. Die Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen für gewöhnlichen festen Wasserstoff

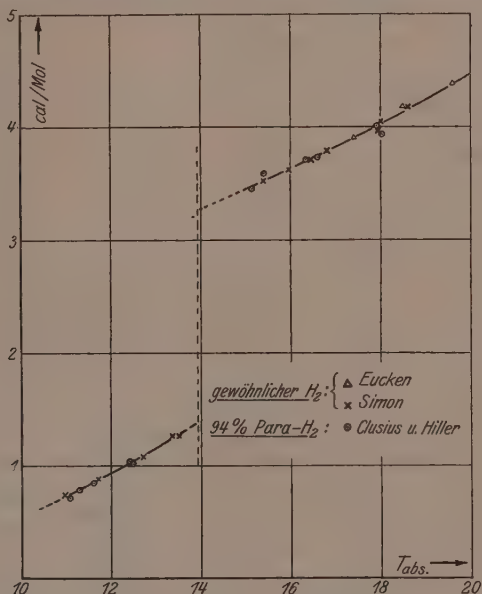


Fig. 2. Spezifische Wärmen C_p von festem und flüssigem Parawasserstoff.

ist vorzüglich, wobei noch zu bedenken ist, dass wir in diesem Gebiet eine gänzlich andere Grundlage für unsere Temperaturmessung als SIMON und LANGE verwandten. Während wir einem Bleidrahtthermometer den Vorzug geben, diente den erwähnten Autoren der Wasserdampfdruck selbst zur Temperaturmessung. Die Θ -Werte steigen

¹⁾ A. EUCKEN, Vrhdlg. Physikal. Ges. 18, 4. 1916. F. SIMON und F. LANGE, Physik 15, 312. 1923. Ferner haben noch W. K. KEESOM und K. ONNES spezifische Wärmen am H_2 in diesem Temperaturgebiet ausgeführt, doch zeigen ihre Werte grosse Streuung, dass sie unberücksichtigt bleiben sollen.

nach tiefen Temperaturen zu zwar ein wenig an, doch zeigen die Ergebnisse von SIMON und LANGE ebenfalls einen nahezu gleich grossen Gang in demselben Sinne. Oberhalb von 18° abs. konnten keine C_p -Werte mehr erhalten werden, da hier das Calorimeter bereits vollständig gefüllt war, so dass die weiteren Messungen nach C_p harrückten. Bereits der letzte Messpunkt bei 18.02° ist dadurch etwas zu tief ausgefallen.

In den nächsten Zeilen ist die einzige von uns durchgeführte Schmelzwärmebestimmung mitgeteilt; die Heizung erfolgte von 13.7° bis 14.45° abs.:

Dem Kalorimeter zugeführte Energie	10.560 cal
„ Leergefäss „ „	0.008 „
„ festen H_2 „ „	0.102 „
„ flüssigen H_2 „ „	0.615 „
Schmelzwärme des Inhalts	9.835 cal
Schmelzwärme pro Mol für Parawasserstoff. 28.0_3 „	

SIMON und LANGE geben als Mittel aus zwei Versuchen 28.0 ± 0.15 cal an; die aussergewöhnlich gute Übereinstimmung mag Zufall sein; ein grösserer Unterschied zwischen gewöhnlichem und Parawasserstoff ist jedenfalls auch bei dieser physikalischen Konstante nicht festzustellen.

Die Schmelztemperatur haben wir zu 13.88° abs. ermittelt, nachdem wir zuvor unser Widerstandsthermometer mit gewöhnlichem schmelzenden Wasserstoff geeicht hatten, der in das Calorimeter eingefüllt worden war. Für diesen wurde als Tripelpunktstemperatur 13.95° abs. angesetzt. Der von uns ursprünglich gefundene Unterschied betrug zwar nur 0.04° , so dass wir zunächst 13.91° als Schmelzpunkt für Parawasserstoff erhielten. Doch musste der Wert aus folgenden Grunde noch um etwa 0.03° tiefer gesetzt werden: Es ist nämlich zu bedenken, dass wir unseren Eichwasserstoff zur Befreiung von Gasen, die unsere Kapillare hätten verstopfen können, mit Holzkohle und flüssiger Luft vorbehandelt hatten. Dabei musste mit Sicherheit schon eine merkliche Verschiebung des Gleichgewichts etwa bis zum Verhältnis 1:1 erfolgen; ausserdem war er schon etwa 6 Stunden flüssig, als wir unsere Beobachtung anstellen konnten, wodurch eine weitere Anreicherung der Paraform bewirkt worden ist.

Wir haben auch versucht, einige Dampfdrucke mit dem Manometer M''' zu messen. Bei gewöhnlichem Wasserstoff konnten wir nach einigen Verzögerungen durch Unterkühlungserscheinungen von

der Literatur angegebenen Tripelpunktsdruck von 53.8 mm¹⁾ auf etwa ± 1 mm genau reproduzieren. Die Dampfdrucke des Parawasserstoffs dagegen stellten sich sehr schlecht ein; vermutlich vor allem deshalb, weil das Calorimeter für diesen Zweck zu sehr gefüllt war. Doch sind die Dampfdrucke des Parawasserstoffs eher höher als die des gewöhnlichen, im Einklang mit der Tatsache, dass der Schmelzpunkt nach tieferen Temperaturen zu verschoben erscheint.

Tabelle 2. 0.1927 Mole.

T_m	W_C Calorimeter + Inhalt	W_L Leergefäß	ΔC Calorimeter- inhalt	$C_p + C_r$ beob.	C_p ber.	C_r beob.
83.68	2.875	2.128	0.747	3.877	0.750	0.897
89.50	3.131	2.357	0.774	4.017	0.955	1.037
95.31	3.376	2.570	0.806	4.183	1.192	1.203
100.98	3.622	2.770	0.852	4.423	1.405	1.443
106.62	3.855	2.958	0.897	4.655	1.652	1.675
112.42	4.064	3.135	0.928	4.816	1.856	1.836
117.97	4.280	3.298	0.982	5.098	2.053	2.118
123.49	4.457	3.442	1.015	5.266	2.208	2.286
129.50	4.618	3.592	1.026	5.322	2.366	2.342
135.33	4.778	3.730	1.048	5.437	2.491	2.457
141.53	4.930	3.860	1.070	5.550	2.608	2.570
147.79	5.063	3.965	1.098	5.694	2.683	2.714
154.43	5.193	4.112	1.081	5.609	2.743	2.629
161.18	5.341	4.228	1.113	5.772	2.785	2.792

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse für die Rotationswärme C_r von etwa 95% Parawasserstoff mitgeteilt; die Benennung der einzelnen Spalten hat dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 1; eine graphische Darstellung, aus der man den Verlauf der Rotationswärme am besten ersieht, ist in Fig. 3 der voranstehenden Arbeit eingezeichnet.

Besprechung der Ergebnisse.

Vom Standpunkt einer Auffassung, die die spezifische Wärme aus den Eigenschaften eines kräftebegabten Punktgitters ableitet, ist der Befund, dass die spezifische Wärme des Kondensats für gewöhnlichen, also auch für Ortho- und Parawasserstoff, gleich ist, nicht verwunderlich. Man kann nämlich annehmen, dass sich in erster Näherung der Verlauf des äusseren molekularen Kraftfeldes für beide Gase in der gleichen Weise wird darstellen lassen, so dass auch die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Atome nahezu denselben Charakter tragen muss.

¹⁾ K. ONNES und BRAAK, Comm. Leyden 95e.

Sehr interessant ist übrigens in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass Orthowasserstoff, dessen niederster Energiezustand mit $n=1$ unterhalb von 20° abs. für praktisch alle Moleküle erreicht ist, gegenüber Parawasserstoff den relativ sehr hohen Überschuss von 336 cal ungemindert beibehält, da ja der tiefste Quantenzustand mit $n=0$ dem Parawasserstoff vorbehalten und der Orthoform überhaupt nicht zugänglich ist. In der Flüssigkeitsphase ist dieser Umstand, dass die Orthoform stets noch mit einem Rotationsquant ausgestattet ist, kinetisch noch deutbar; doch bereitet es offenbar der Anschauung eine gewisse Schwierigkeit, einem Molekül auch in festem Zustand einen rotatorischen Freiheitsgrad zuzuerkennen. Man muss jedoch nach dem gegenwärtigen Stand der Versuche an dieser Möglichkeit unbedingt festhalten, da eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Ortho- und Paraform bei vorübergehender Verfestigung schon in der Änderung der Schmelzwärme seinen Ausdruck finden müsste, was nun nach unseren Versuchen nicht zutrifft; der spätere Zustand der einzelnen Moleküle ist demnach offenbar von ihrer Vorgeschichte direkt abhängig. Interessant wären unseres Erachtens noch Versuche, ob nach längerer Wartezeit (etwa 24 Stunden) in der festen Phase nicht doch langsam eine Umwandlung stattfindet, so wie es in der Flüssigkeit der Fall ist.

Mit dem oben mitgeteilten Befunde, dass die spezifischen Wärmen im Kondensat für beide Modifikationen gleich gross sind, stehen jedoch einige andere Ergebnisse noch in einem gewissen Widerspruch. Einmal ist nämlich die Verschiebung des Schmelzpunktes zu berücksichtigen, die auch BONHOEFFER und HARTECK¹⁾ gefunden haben; andererseits ist die Tatsache von Interesse, dass nach den genannten Autoren eine erhebliche Dampfdruckdifferenz zwischen gewöhnlichem und Parawasserstoff besteht. Während die Druckdifferenz für beide Gase in der Nähe der Schmelztemperatur des gewöhnlichen Wasserstoffs etwa 3.1 mm beträgt, zeigt Parawasserstoff beim Siedepunkt des gewöhnlichen Wasserstoffs einen um etwa 27 mm höheren Dampfdruck; daraus folgt, dass die Verdampfungswärme der Paraform um etwa 1% kleiner ist als die der Orthoform. Den Umstand, dass die Orthoform einen kleineren Dampfdruck zeigt, kann man offenbar nicht ohne weiteres deuten; denn die mit Rotationsenergie nicht

¹⁾ Nach BONHOEFFER und HARTECK soll die Verschiebung 0.14° betragen während nach unseren Beobachtungen nur 0.07° resultieren; diese geringe Diskrepanz bedarf noch einer Aufklärung.

Thafteten Moleküle sollten eher eine gewisse Orientierung zueinander im Sinne einer erhöhten VAN DER WAALSSchen Attraktionskraft) als die übrigen Molekülen aufweisen, während aus dem tatsächlichen Verhalten der Gase gerade das Gegenteil folgt.

Bei einer Beurteilung der Versuchsergebnisse der Rotationswärme im Gaszustand ist wieder zu berücksichtigen, dass dem Leergefäß 70 bis 80% der Gesamtkapazität zufallen; jeder noch so kleine (unvermeidliche) Versuchsfehler geht in die spezifische Wärme des Gases ein und wird bei der Umrechnung auf das Mol etwa verfünffacht; er wird dann nochmals mehr als verdoppelt, da zur Ermittlung der Rotationswärme $\frac{3}{2} R$ bei Berücksichtigung der translatorischen

Energie in Abzug gebracht werden müssen. Nur der Umstand, dass es überhaupt gelang, die Messungen mit einer Genauigkeit von 1 bis 0.5% durchzuführen, erlaubte eine exakte Prüfung, ob der Verlauf der DENNISONschen theoretischen Kurve in allen Einzelheiten erfüllt ist. Dies trifft nun in der Tat zu, wie sehr schön aus dem figurlichen Kurvenverlauf, aber auch aus einer Gegenüberstellung von

C_p beob. und C_p ber. folgt. Die Überschreitung des Wertes $\frac{2}{2} R$ für den klassischen zweiatomigen Rotator erfolgt bei etwa 115° abs. und lässt sich bis etwa 2.7 cal bei 160° abs. quantitativ verfolgen. Damit dürfte das Problem, eine theoretische und zugleich mathematisch-analytische Fassung für den Verlauf der Rotationswärme des Wasserstoffs zu finden, in der DENNISONschen Darstellung ihre endgültige Lösung gefunden haben.

Schliesslich sei noch die Frage kurz gestreift, ob eine Isolierung oder wenigstens Anreicherung der Orthoform nicht möglich erscheint. Hier zeigt sich insofern eine eigentümliche Schwierigkeit, als kein Temperaturgebiet existiert, in dem eine Verschiebung zugunsten dieser Modifikation über das bei Zimmertemperatur herrschende Verhältnis hinaus erfolgt. Da ferner sämtliche Einwirkungen chemischer Natur höchst wahrscheinlich keine selektiven Eigenschaften gegenüber den beiden Modifikationen aufweisen werden, kommt wieder nur eine physikalische Trennung in Frage; doch versagen aus leicht ersichtlichen Gründen Diffusions- oder Absorptionsvorrichtungen und ähnliche Versuche. Offenbar kann man sich jedoch den Umstand nutzbar machen, dass Parawasserstoff einen etwas höheren Dampfdruck als Orthowasserstoff aufweist. Bläst man also gewöhnlichen Wasserstoff

in gewöhnlichen verflüssigten Wasserstoff ein, so wird eine geringe Verschiebung des Mischungsverhältnisses zugunsten der Orthoform in der Flüssigkeitsphase erfolgen. Zapft man nun einen Teil der Flüssigkeit ab, verdampft ihn völlig und benutzt ihn dann zum erneuten Einblasen in anderen Wasserstoff, so kann man bei Anwendung einer Anzahl solcher Kolonnen sicherlich eine Anreicherung der Orthoform in der Flüssigkeitsphase durchsetzen. Doch sieht man aus dem Gesagten bereits, dass eine Darstellung hochprozentigen Orthowasserstoffs sehr viel schwieriger ist als die der Paramodifikation, zumal auch ohne Katalysator in der Flüssigkeit eine dauernde Anreicherung der Paraform erfolgt.

Für sein dauerndes Interesse an dem Fortgange dieser Untersuchung möchten wir Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN unseren besten Dank aussprechen. Desgleichen sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die mannigfache Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet, die die Durchführung dieser Untersuchung erst ermöglichte. Eine angenehme Pflicht ist es uns auch, unserer Kollegen, Herrn Dr. J. V. VAUGHEN, für seine vielseitige Hilfe bei der Herstellung des flüssigen Wasserstoffs herzlich zu danken.

Breslau, Physikal.-chem. Institut der Techn. Hochschule.

Demonstration der Hin- und Rückverwandlung der beiden Wasserstoffmodifikationen.

Von

Hermann Senftleben.

(Eingegangen am 8. 6. 29.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es ermöglicht, mit verhältnismässig einfachen Mitteln die Hin- und Rückverwandlung der beiden Wasserstoffmolekülarten nachzuweisen und einem grösseren Auditorium sichtbar zu machen.

Im Anschluss an die Bekanntgabe¹⁾ der EUCKENSchen Resultate über den Nachweis der Tatsache, dass gewöhnlicher Wasserstoff als eine Mischung zweier Komponenten anzusehen ist, habe ich im physikalischen Institut der Universität die im folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt, welche auf anderem Wege dies Ergebnis direkt zu demonstrieren gestatten.

Auf Grund der kinetischen Theorie der Gase besteht zwischen dem Koeffizienten der inneren Reibung eines Gases (K), dem Koeffizienten der Wärmeleitung (L) und der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen (C_v) die Beziehung²⁾:

$$\frac{L}{K} = \text{const } C_v.$$

Aus den Beziehungen, welche zwischen den Grössen K , L , C_v und den molekularen Konstanten des Gases bestehen, ist zu schliessen, dass Änderungen der spezifischen Wärme mit solchen der Wärmeleitfähigkeit parallel laufen, dass also die von EUCKEN durch Messungen von C_v erhaltenen Ergebnisse auch im Verhalten des Wärmeleitvermögens zum Ausdruck kommen müssen. Da im hiesigen physikalischen Institut eine vollständige Apparatur zur Untersuchung des Wärmeleitvermögens von Gasen aufgebaut war³⁾, so konnten die

¹⁾ Im physikal.-chem. Kolloquium der Techn. Hochschule am 5. März 1929. Naturwiss. vom 15. März 1929. ²⁾ Vgl. z. B. CL. SCHAEFFER, Einführung in die theoretische Physik, Bd. II. Berlin 1929. ³⁾ Vgl. die am Schluss dieser Mitteilung erwähnte Untersuchung von H. SENFTLEBEN und O. RICHEMEIER.

Versuche ohne weiteres ausgeführt werden und ergaben sofort positive Resultate. Obwohl inzwischen die ausführlichen Versuche von BONHOEFFER und HARTECK¹⁾ erschienen sind, welche auf Grund der gleichen Überlegungen wie oben das Wärmeleitvermögen als Kriterium für den Zustand des Gases benutzt haben, scheint es mir doch nicht überflüssig, meine Beobachtungen mitzuteilen; denn sie zeigen, wie mit relativ einfachen Mitteln die Hin- und Rückverwandlung der beiden Wasserstoffkomponenten nachgewiesen und sogar im grösseren Auditorium sichtbar gemacht werden kann²⁾.

Nach der Theorie von DENNISON³⁾ ist das Mengenverhältnis der beiden Wasserstoffmolekülarten in normalem Wasserstoff bei höherer Temperatur 1:3; das Gleichgewicht verschiebt sich bei tiefen Temperaturen zugunsten der im gewöhnlichen Wasserstoff in kleinerer Menge befindlichen Komponente (des Parawasserstoffs). Wie aus den Untersuchungen von EUCKEN und BONHOEFFER und HARTECK hervorgeht, erfolgt die Einstellung des Gleichgewichts unter normalen Umständen ausserordentlich langsam (Halbwertszeit grösser als 1 Jahr) lässt sich aber durch hohen Druck oder durch Verwendung von geeigneten Katalysatoren (Kohle) beschleunigen. Eine auf solche Weise hervorgerufene Gleichgewichtsverschiebung äussert sich in veränderter spezifischer Wärme und damit auch in veränderter Wärmeleitfähigkeit des Gemisches. Da die Werte dieser Grössen für Parawasserstoff stets grösser als für Orthowasserstoff sind, so ist die eingetretene Mengenverschiebung der beiden Molekülarten an einer Zunahme der spezifischen Wärme bzw. des Wärmeleitvermögens zu erkennen. Die Grösse dieser Zunahme wächst mit abnehmender Temperatur; denn die von der Theorie geforderte Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur zeigt erst bei tiefen Temperaturen einen grossen Unterschied für die beiden Wasserstoffmodifikationen. Bei Zimmertemperatur verhalten sich diese fast gleich und erreichen schon bei nahe den klassischen Wert. Dementsprechend erhielten BONHOEFFER und HARTECK, welche ihre Untersuchungen bei tiefen Temperaturen (in Bädern von flüssiger Luft bzw. flüssigem Wasserstoff) ausführten, starke Veränderungen des Wärmeleitvermögens. Bei den vorliegen-

¹⁾ K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Naturwiss. vom 15. März 1929 und Sitzber. Preuss. Akad. Wiss., Phys.-math. Kl. 102 bis 108. 1929. ²⁾ Die Versuche wurden in der Sitzung der naturwiss. Sektion der Schles. Ges. f. vaterl. Kultur am 14. Mai 1929 im grossen Hörsaal des physikal. Instituts der Universität vor-

geführt. ³⁾ DENNISON, Proc. Royal Soc. London 115, 483. 1928.

len Versuchen, welche bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden, um das Arbeiten bei tiefen Temperaturen zu vermeiden, waren nur sehr kleine Änderungen zu erwarten. So ist z. B. bei 10.5°C (283.5°abs.) der Wert¹⁾ der spezifischen Wärme für den Orthowasserstoff $2.382 R$, für den Parawasserstoff $2.616 R$. Entsprechend dem normalen Mischungsverhältnis 3:1 folgt daraus eine spezifische Wärme des Gemisches von $2.44 R$. Bei der Temperatur der flüssigen Luft liegt nach der Theorie das Gleichgewicht der beiden Molekülarten bei einem Mengenverhältnis von etwa 1:2:1. Gelingt es, dies Gleichgewicht zu erreichen, und bringt man das entstandene Gemisch auf Zimmertemperatur, so sollte es einen Wert der spezifischen Wärme von $2.49 R$ zeigen. Der zu erwartende Effekt ist also nur von der Grössenordnung von ungefähr 2%; daher muss die Genauigkeit der Messmethode, wenn man ihn nachweisen will, möglichst weit gesteigert werden.

Zur Messung des Wärmeleitvermögens diene die bekannte Methode von SCHLEIERMACHER²⁾. Ein elektrisch geheizter Draht ist in einem Gefäss, dessen Wände auf konstanter Temperatur gehalten werden, ausgespannt. Die Temperatur des Drahtes regelt sich durch das Wärmeleitvermögen des im Gefäss befindlichen Gases. Änderungen der Wärmeleitfähigkeit bedingen Änderungen der Temperatur des Drahtes und damit seines Widerstandes. Dieser kann mit einer WHEATSTONESchen Brückenordnung mit grosser Genauigkeit gemessen werden. Bei den vorliegenden Versuchen wurde diese ohne Schwierigkeit soweit getrieben, dass noch Änderungen von 0.001% des Wärmeleitvermögens erkennbar waren. Der nach der obigen Rechnung bei 10°C zu erwartende Effekt musste also, auch wenn die Temperatur höher als 10°C war und die Einstellung des Gleichgewichtes nicht vollkommen abgewartet wurde, zu beobachten sein. Die Versuchsanordnung ist folgende: Das eigentliche Untersuchungsgefäss (aus Quarzglas) mit dem zentral ausgespannten einige hundertstel Millimeter dicken Messdraht befindet sich in einem grösseren Wassergefäss, um möglichst genaue Konstanz der Temperatur zu erzielen. Es kommuniziert mit einem Ansatzrohr, das pulverisierte aktive Kohle als Katalysator enthält. Die ganze Apparatur wird sorgfältig evakuiert und mit reinem Wasserstoff (durch ein Palladiumröhrchen

¹⁾ H. BEUTLER, Z. Physik 50, 594. 1928.

²⁾ A. SCHLEIERMACHER, WIED. Ann. Phys. 34, 623. 1888. Betreffs Einzelheiten der Versuchsanordnung siehe H. SENTLEBEN, Z. Physik 32, 922. 1925.

eingeleitet) von wenigen Zentimetern Druck gefüllt. Die WHEATSTONEsche Brückenordnung wird abgeglichen und unter das Ansatzrohr ein Gefäß mit flüssiger Luft gebracht. Die Kohle adsorbiert sodann den grössten Teil des Wasserstoffs und bewirkt eine teilweise Umwandlung des Orthowasserstoffs in Parawasserstoff. Wird die flüssige Luft nach einigen Minuten entfernt, so stellt sich wieder der alte Druck im Gefäß her, das Brückengalvanometer zeigt aber deutlich eine Veränderung des Drahtwiderstandes an, die nur durch eine Erhöhung des den Draht heizenden Stromes rückgängig gemacht werden kann; d. h. es ist eine Zunahme des Wärmeleitvermögens eingetreten und damit die Zunahme der Parawasserstoffmenge gezeigt¹⁾.

Die Rückverwandlung geht, wie bereits erwähnt, im allgemeinen so langsam, dass sie nicht in kurzen Zeiten feststellbar ist. Erzwungen kann sie werden, wenn man den Wasserstoff durch „Stösse zweiter Art“ in Atome dissoziiert. Wenn diese sich bei Zimmertemperatur vereinigen, so bilden sie wieder das gewöhnliche Wasserstoffgemisch (1:3). Der Versuch kann in der Weise durchgeführt werden, dass man von vornherein eine Spur Quecksilber im Messgefäß lässt. Bestrahlt man dann nach einer in flüssiger Luft erfolgten Umwandlung den Wasserstoff bei Zimmertemperatur mit einer gut gekühlten Quecksilberlampe, so wird vom Quecksilberdampf die Resonanzlinie 2537 ÅE absorbiert und die absorbierte Energie zur Dissoziation des Wasserstoffs verwandt²⁾. Innerhalb einiger Minuten geht der durch die Umwandlung hervorgerufene Ausschlag des Galvanometers wieder zurück, ein Zeichen, dass der Wasserstoff wieder in seinem Ausgangszustand ist. Der Versuch kann mehrmals wiederholt werden.

Eine Rückverwandlung ist häufig auch zu erreichen, wenn man den umgewandelten Wasserstoff bei Zimmertemperatur eine Zeitlang über aktiver Kohle stehen lässt. Während der beschriebene Versuch der Umwandlung qualitativ verhältnismässig einfach zu zeigen ist, erfordert der Rückverwandlungsversuch, besonders wenn er quantitativ sein soll, eine Vorbehandlung von Gefässwänden und Messdraht. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Es sei dies-

¹⁾ Eine eventuell bei dem Versuch in das Messgefäß gelangte Verunreinigung würde, da der Wasserstoff das grösste Wärmeleitvermögen besitzt, eine Abnahme desselben, d. h. einen Galvanometeraussschlag in entgegengesetzter Richtung bewirken. ²⁾ J. FRANCK und G. CARIO, Z. Physik 11, 161. 1922. H. SENFTLEBEN, Z. Physik 32, 922. 1925.

ezüglich auf eine demnächst in der Physikalischen Zeitschrift er-
scheinende Abhandlung von H. SENFTLEBEN und O. RICHEMEIER
eingewiesen, in der gelegentlich der Messung der Bildungsgeschwindig-
keit von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen die Fragen der Wand-
behandlung eingehend erörtert werden.

Die bei den Versuchen benutzten Apparate sowie die Quarz-
apparaturen sind dem Verfasser in sehr dankenswerter Weise von
der Helmholtzgesellschaft zur Verfügung gestellt worden.

Breslau, Physikal. Institut der Universität.

23. Mai 1929.

Berichtigung.

In der Arbeit von CHR. WINTHER:

„Die Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln und im Lichte“

Z. physikal. Chem. (B) 3, 315. 1929 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 315 muss es in der 2. Zeile von oben heissen:

IV. Vorausberechnung der Lichtempfindlichkeit

statt: IV. Vorausbesprechung der Lichtempfindlichkeit.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Magnetische Untersuchungen an sorbierten Gasen.

Von

Joseph Aharoni und Franz Simon.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 4. 29.)

Beschreibung einer besonders für tiefe Temperaturen geeigneten Methode zur Messung magnetischer Suszeptibilitäten. Untersuchung der Systeme Chabasit-Sauerstoff, Kohle-Sauerstoff und Palladium-Wasserstoff sowie einiger Ammoniumsalze und Manganverbindungen.

Die Mehrzahl der bisherigen Untersuchungen über Sorption von Gasen beschränken sich auf Messungen der Sättigungsdrucke und der Wärmetönungen. Es erschien uns von Interesse, einmal die Änderung der magnetischen Suszeptibilität bei der Sorption zu untersuchen, da hierbei ein Aufschluss über die Bindungsart zu erwarten war. Der Apparat, mit dem wir diese Untersuchungen ausführten, ist besonders dafür geeignet (Möglichkeit des Entgasens bei erhöhter Temperatur in der Apparatur), jedoch auch für alle anderen magnetischen Untersuchungen brauchbar, wie wir an einigen Beispielen zeigen werden.

Es kam uns im wesentlichen darauf an, dass der Apparat leicht und schnell zu bedienen ist (wegen der grossen Anzahl der auszuführenden Messungen), dass man ihn bis zu den tiefsten Temperaturen benutzen kann und schliesslich, dass er nur geringe Mittel erfordert. Der letztere Punkt gerade ist bei den bisher verwendeten Apparaturen nicht erfüllt, da sie alle mit grossen Elektromagneten arbeiten.

Wir sind ebenso wie KAPITZA in seinen bekannten Arbeiten davon ausgegangen, dass durch kurzzeitige Überlastung von eisenlosen Spulen genügend grosse Felder erzeugt werden können, nur haben wir diese Möglichkeit nicht in der Richtung ausgenutzt, dass wir stärkere Felder als die bisher üblichen erzeugt haben, sondern zur Vereinfachung und Verbesserung der bisher üblichen Messungsmethoden.

Die Anordnung war in grossen Zügen folgende: Auf dem einen Ende einer Waage war die zu untersuchende Substanz in Stabform aufgehängt, ebenso auf der anderen Seite eine stark paramagnetische Hilfssubstanz. Koaxial zu beiden Substanzen war je eine eisenlose Spule angebracht, die Spule auf der Seite der zu untersuchenden Sub-

stanz in einem festen Abstand von ihr, die andere Spule in der Richtung der Achse verschiebbar. Schickt man einen Strom durch die beiden hintereinander geschalteten Spulen, so erhält man einen Ausschlag der Waage, den man durch Verschiebung der Spule bei der Hilfssubstanz zum Verschwinden bringen kann. Jede Stellung dieser Spule entspricht im Falle des Gleichgewichts einer bestimmten Suszeptibilität, welche man durch Berechnung und durch einmalige Vergleichung mit einer Substanz bekannter Suszeptibilität bestimmen kann. Die Lage der Kompensationsstellung ist ausser bei Ferromagneticis von der Stromstärke unabhängig, so dass sich ihre Messung erübrigt. Es genügen schon sehr kleine Stromschliessungszeiten (Grössenordnung 1 Sekunde), um eine Messgenauigkeit zu erzielen, die mindestens ebenso gross ist wie bei den bisherigen Methoden.

Zur Messung bei tiefen Temperaturen wird die Substanz sanft der Spule in ein Bad von flüssigem Stickstoff, flüssigem Wasserstoff usw. getaucht. Trotz der hohen Stromstärken sind die Wärmeeffekte wegen der kurzen Stromschliessungszeiten und infolge der Abnahme des elektrischen Widerstands mit der Temperatur so klein, dass nur wenig von der Kühlsubstanz verdampft.

Dieser Messungsmethode ist eine natürliche Schranke gesetzt bei Nichtleitern durch ihre dielektrischen Eigenschaften¹⁾ und bei Leitern durch das Auftreten von Wirbelströmen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die durch die erwähnten Effekte bedingten Korrekturen bei Stromschliessungsdauer von 1 Sekunde nicht in Frage kommen; ferner, dass man auch Metalle messen kann, wenn sie nur genügend fein verteilt sind.

Beschreibung der Apparatur.

An Hand der Fig. 1 wird im folgenden die Apparatur im Einzelnen beschrieben.

Die Waage wurde, bis auf die Achatschneiden, aus Messing ausgeführt. Auf dem Längsbalken *l* war ein kleiner Spiegel *Sp* angesetzt mit welchem ganz feine Ausschläge durch ein Fernrohr und eine Skala beobachtet werden konnten. Um die Waage von aussen betätigen zu können, während sie unter Vakuum stand, war der Querbalken mit einer flachen Spirale *Sr* verbunden. Zu diesem Zweck war an den Querbalken *q* in *c* eine Messingachse *a* von 1.5 mm Stärke

¹⁾ F. RICHARZ, Naturwiss. 1913 und 1916, sowie HENRICH, Diss. Marburg 1910.

angesetzt. Sie war zweimal gebogen, so dass ihr freies Ende eine direkte Fortsetzung der Waagenachse bildete. Auf diesem Ende war nun die flache Spirale fest angebracht. Diese befand sich also in einer zur Waagenachse senkrechten Ebene und lag genau um ihre Mitte. Das freie Ende dieser Spirale konnte an einem Messinghebel h festgeschraubt werden, welcher mit einem mit der Waagenachse koinaxialen Regulierschliff R starr verbunden war. So konnte durch Drehung dieses Schliffes die Waage von aussen um ihre Achse gedreht werden. Die Übergewichte, welche durch das Evakuieren und Adsorbieren hervorgerufen wurden, wurden auf diese Weise kompensiert und so konnte die Waage vor jeder Messung von aussen stets in ihre Nullage gebracht werden. Der Hauptteil der Direktionskraft der Waage rührte von dieser Spirale her, die daher sehr fein sein musste. Ihre Breite betrug 1 mm, ihre Stärke $\frac{1}{20}$ mm. Sie hatte acht Windungen, war aus Bronze gefertigt und — um eine Oxydation zu verhindern — vergoldet. Spirale und Armlänge waren so dimensioniert, dass bei einer Schwingungsdauer von etwa 5 Sekunden eine Empfindlichkeit von $\frac{1}{20}$ mg pro Millimeter Ausschlag in einer Entfernung von 1 m erreicht wurde. Die Waage befand sich dabei ohne Spirale fast in ihrer indifferenten Lage. Man könnte mit einiger Mühe diese Empfindlichkeit noch weiter steigern, doch erwies sie sich für unsere Zwecke als vollkommen hinreichend.

Das Lager des Waagebalkens war auf zwei Messinggrundstäbe N bei d angeschraubt, die ihrerseits in die Messingplatte M eingeschraubt waren. p ist eine kleine Schale, in welche kleine Gewichte gelegt werden können, um vor dem Evakuieren ungefähres Gleichgewicht herzustellen.

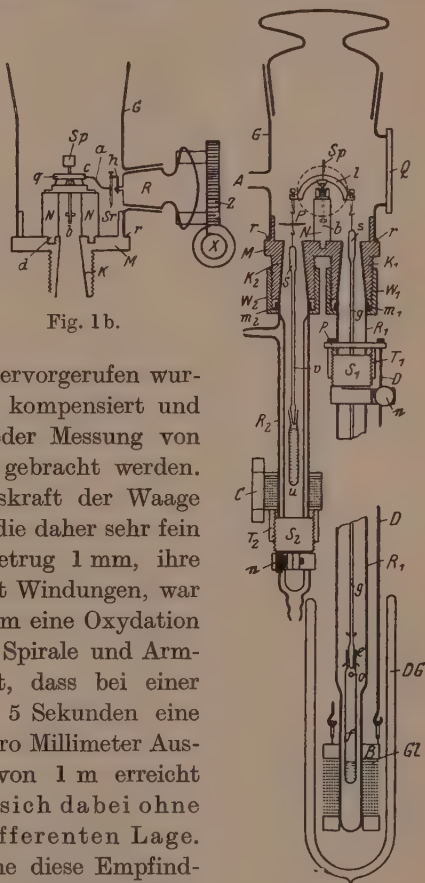


Fig. 1 b.

Fig. 1 a.

Das Gehäuse bestand aus zwei Teilen, der Messinggrundplatte M und der Glasglocke G . Die Messingplatte hatte zwei Schliffansätze K_1 und K_2 , in welche die Röhren R_1 und R_2 hineinpassten. Die äusseren Mantelflächen dieser Ansätze waren mit Gewinden versehen. Die Muttern W_1 und W_2 fassten nun die Röhren von aussen rund herum an ihren Flanschen m_1 und m_2 , so dass diese zwei Röhren fest und vakuumdicht an der Messingplatte M hingen. Auf dieser wurde das Glasgehäuse G mit Picein angekittet; damit der Regulierschliff in die Höhe der Waagenachse kam, waren unter dem Gehäuse G Unterlegringe r angebracht. Das Gehäuse hatte oben einen grossen Schliff, durch diesen konnte der Waagebalken samt seiner Belastung vorsichtig herausgenommen und hineingeführt werden. Q ist eine Glasplatte, durch welche der Spiegel Sp beobachtet wurde. R ist der schon erwähnte Regulierschliff, welcher den Messinghebel h hält. Der Rohransatz A führt zur Pumpe und zum Manometer.

Um dem Regulierschliff R feine Drehungen erteilen zu können, wurde der Schliff mit einem Zahnrad z verbunden. Mittels der Schnecke x konnte das Zahnrad ganz fein gedreht werden. Auf diese Weise konnte die Waage stets bequem auf ihre Nullage gebracht werden, ohne dass die Apparatur in Erschütterung geriet. Eine Teilung auf diesem Zahnrad sollte dazu dienen, direkt die Gewichtszunahme während der Adsorption anzuzeigen.

Das Quarzrohr R_1 passt, wie schon erwähnt, an seinem oberen Ende in den Schliff K_1 hinein und hat dicht unter dem Schliff einen Flansch m_1 . An seinem unteren Ende ist das Rohr verengt und verschlossen. An dieser Stelle sitzt die Hauptspule. Dadurch, dass dieses Rohr aus Quarz bestand, konnte die Substanz von aussen nicht nur auf tiefe, sondern auch auf sehr hohe Temperaturen gebracht werden. Die Evakuierung der adsorbierenden Substanzen konnte also in der Apparatur unter Vakuum sehr bequem vorgenommen werden. Das Glasrohr R_2 ist ein Doppelrohr. Zwischen den Röhrenwänden floss während der Messungen Wasser von bekannter Temperatur. Auf diese Weise herrschte im Rohre der Hilfssubstanz dauernd eine konstante Temperatur. Der Schliff oben ist genau wie beim Quarzrohr gestaltet.

Die Magnetspulen waren auf Messingrollen gewickelt. Die inneren Flächen der Platten B wurden mit Glimmer Gl belegt, so dass die Messingrolle selbst als Stromzuführung dienen konnte. Die Hauptspule hat eine Länge von 40 mm, die Kompensationsspule nur

von 20 mm. Der Kupferdraht von 0.5 mm Stärke war sehr gut emailliert. Auf beide Spulen wurden pro Zentimeter 400 Windungen gewickelt. Sowohl die Emaile- als die Glimmerisolation haben sich gut bewährt (auch bei ganz tiefen Temperaturen platzte die Emaile nicht ab). An der Kompensationsspule wurde eine kleine Messing-schiene c angelötet, auf welcher ein feiner Strich angebracht wurde, dessen Lage mit einem Kathetometer abzulesen war.

Die Hauptspule hatte bei Zimmertemperatur einen Widerstand von 15 Ohm, die Kompensationsspule von 9 Ohm. Wir arbeiteten ständig mit 440 Volt unter Zwischenschaltung von induktionslosen Widerständen von 20 Ohm aufwärts, also mit Stromstärken von 15 Amp. abwärts entsprechend Feldstärken von 6000 Gauss abwärts. Die Zeitkonstante des Stromkreises war so klein, dass man bei Strom-schliessung von 1 Sekunde praktisch nur Gleichstrom hatte. Die Ein- und Ausschaltung des Stromes erfolgte mittels Eintauchens eines Kontaktdrahtes in Quecksilber, das mit Öl überdeckt war.

Unmittelbar getragen wurden die Magnete von zwei Hartgummi-schellen S_1 und S_2 , welche um die beiden Röhren griffen. Sie sind in der Fig. 1 der Deutlichkeit halber gegeneinander um 90° gedreht gezeichnet. Durch Festziehen der Schrauben n wurden sie an den Röhren befestigt. An den oberen Hälften der Schellen war ein Gewinde von 0.6 mm Ganghöhe angebracht. Auf der Mutter T_2 sass die Kompensationsspule. Die Hauptspule dagegen hing mittels drei Quarzstangen D an der Hartgummiplatte P , welche ihrerseits auf der Schelle T_1 lag. Auf diese Weise konnten die Lagen der Spulen ganz fein verstellt werden. Für grobe Verschiebungen der Kompensations-spule gegen die Hilfssubstanz wurde die Schraube n geöffnet und die ganze Schelle samt der Spule verschoben; die feinere Verstellung erfolgte durch Drehung der Mutter. Dadurch, dass die Hauptspule an der Platte P mittels Quarzstangen befestigt war, wurde ihre Lage in bezug auf die untersuchte Substanz bei allen Temperaturen erhalten, da auch diese, wie sogleich beschrieben werden wird, mittels einer Quarzstange an der Waage hing.

Die jeweils untersuchte Substanz befand sich in dem kleinen Quarzgefäß f , das durch einen feinen Draht an der Quarzstange g am Schliff e befestigt war. Die Quarzstange ihrerseits wurde mit etwas Picein an die Messingfassung s angekittet, deren Hülse an der Waage hing. An dem oberen Ende des Quarzgefäßes war ein kleines Loch o gebohrt, durch welches das zu adsorbierende Gas eintreten konnte.

Als Hilfssubstanz nahmen wir Erbiumoxyd wegen seiner hohen Volumsuszeptibilität ($212 \cdot 10^{-6}$). Das Erbiumoxydpräparat füllte das kleine Glasgefäß *u* ganz aus. Das Gefäß wurde durch den kleinen Schliff der Stange *v* dicht verschlossen und mit Picein angekittet. Diese Stange war ihrerseits genau wie die Quarzstange an der Messingfassung *s* angekittet.

Die Substanz konnte durch Eintauchen des unteren Teiles der Apparatur in Kältebäder auf deren Temperatur gebracht werden (das DEWAR-Gefäß *D* war viel höher als in der Zeichnung angedeutet). Wie wir uns durch eine besondere Messung überzeugten, konnte die Temperatur an der Stelle der untersuchten Substanz als die des Bades angenommen werden. Bei Zimmertemperatur entsprechen Schwankungen von 1° einer Schwankung der Volumsuszeptibilität von $\frac{1}{3}\%$ (bei einer Substanz, welche das CURIE-LANGEVINSche Gesetz befolgt). Daher ist es in diesem Temperaturgebiet nicht nötig, die Temperatur konstanter als bis auf 3° zu halten, wenn man die Suszeptibilität bis auf 1% genau messen will. Bei 100° abs. muss man aber die Temperatur bis auf 1° konstant halten, wenn man bei derselben Messgenauigkeit bleiben will.

Die ganze Apparatur konnte mittels einer Quecksilberdiffusionspumpe auf Hochvakuum evakuiert werden. Direkt am Gehäuse sass ein Quecksilbermanometer von etwa 10 mm lichter Weite und 1 m Länge. Die Adsorptionsdrucke konnten auf 0.1 mm genau gemessen werden. Mittels eines ähnlichen Manometers wurde der Druck in einem Ballon (130 cm^3), aus welchem das Gas in die eigentliche Apparatur eingeleitet wurde, gemessen.

Gang der Messungen.

Die Messungen gingen in folgender Weise vor sich: Die zu untersuchende Substanz wurde in Pulverform (oder flüssig) in das Quarzgefäß *f* eingebracht. Um sicher zu sein, dass alle Schichten dieser adsorbierenden Substanz gleichmässig mit dem adsorbierten Gas beladen waren, haben wir das Gefäß nur bis zu einer Höhe von etwa 12 mm gefüllt. Aber auch mit geringeren Mengen würden die Messungen vor sich gehen können. Aus dem Verlauf der Messungen zeigte sich auch tatsächlich, dass das Gas immer gleichmässig verteilt war. Das Quarzgefäß wurde an der Quarzstange am Schliff angesetzt und mit ganz feinem Draht verbunden. Die Quarzstange samt dem Quarzgefäß wurde dann ausserhalb des Apparates auf den heraus-

genommenen Waagebalken aufgehängt. Der auf diese Weise mit den Substanzen (untersuchte und Hilfssubstanz) beladene Waagebalken wurde nun ganz vorsichtig (mittels einer besonders hierfür hergestellten Pinzette) in den Apparat eingesetzt. Alsdann wurden auf der Schale kleine Gewichte aufgelegt, so dass fast Gleichgewicht herrschte. Das freie Ende der Spirale wurde in den Schlitz des Hebels *h* eingesetzt und mittels eines langen Schlüssels festgeschraubt. Jetzt konnte die Waage genau in ihre Nullage gedreht werden. Nachdem der grosse Schriff verschlossen war, wurde die Apparatur evakuiert und die Messungen konnten beginnen.

Gemessen wird mittels eines Kathetometers die Höhe des Striches an der Schiene der Kompensationsspule, wenn Gleichgewicht herrscht, d. h. wenn bei eingeschaltetem Strom kein Ausschlag der Waage erfolgt. Wenn die Kompensationsspule von der Gleichgewichtslage noch entfernt war, genügte ein Stromschluss von etwa 1 Sekunde, um zu sehen, nach welcher Richtung die Kompensationsspule verschoben werden musste. In der Nähe der Gleichgewichtslage wurde länger eingeschaltet, aber es war niemals nötig, den Strom länger als 5 Sekunden eingeschaltet zu lassen. Die Zeitkonstante unseres Stromkreises war im Vergleich zu dieser Zeit sehr klein, und die Impulse, welche vom veränderlichen Teil des Stroms herrührten, machten sich nicht bemerkbar. Die während des Stromschlusses im DEWAR-Gefäss entwickelte Wärme war so gering, dass praktisch nicht mehr als sonst von der Kühlflüssigkeit verdampfte.

Die Eichung der Apparatur und die Auswertung der Messungen.

Bei festgehaltener Entfernung zwischen der Hauptspule und der untersuchten Substanz entspricht einer jeden Entfernung zwischen der Kompensationsspule und der Hilfssubstanz eine bestimmte Volumsuszeptibilität. Die Eichung des Apparats erfolgte folgendermassen: Es wurde zunächst die Kraft, welche von der Kompensationsspule auf die Hilfssubstanz ausgeübt wurde, bis auf einen belanglosen Faktor in ihrer Abhängigkeit von der Entfernung theoretisch ermittelt. Diese theoretische Kurve wurde dann experimentell geprüft. Die Ordinaten dieser Eichkurve stellen zunächst die Volumsuszeptibilität in willkürlichen Einheiten dar. Um diese Werte auch absolut auswerten zu können, wurde bei der jeweils benutzten Lage der Hauptspule eine Substanz mit bekannter Volumsuszeptibilität gemessen und das Verhältnis ihrer Suszeptibilität zu der sich aus der Eichkurve

ergebenden bestimmt. Sämtliche Angaben der Eichkurve sind dann zwecks absoluter Auswertung mit diesem Verhältnis zu multiplizieren. Natürlich musste die Suszeptibilität, welche aus der Eichkurve sich für das leere Quarzgefäß ergab, von jeder Angabe dieser Eichkurve für die jeweils untersuchte Substanz abgezogen werden.

a) Die theoretische Berechnung der Eichkurve.

Die Kraft, welche auf eine Substanz in Stabform von einem inhomogenen Feld ausgeübt wird, ist durch die Formel

$$K = q \frac{X_v}{2} (H_1^2 - H_2^2)$$

gegeben, wobei H_1 und H_2 (Feldstärken an den Enden des Stabes längs des Querschnitts des Stabes als konstant angesehen werden q ist der Querschnitt des Stabes, X_v seine Volumsuszeptibilität. Ist das eine Ende des Stabes weit entfernt von der Spule, so kann man $H_2 = 0$ setzen und es vereinfacht sich die Formel auf

$$K = \frac{X_v}{2} q H_1^2.$$

Die Feldstärke H_1 in der Achse einer Spule ist durch die Formel

$$H_1 = \sum_i 2\pi n J \left(\frac{a}{\sqrt{r_i^2 + a^2}} + \frac{l-a}{\sqrt{r_i^2 + (l-a)^2}} \right)$$

gegeben. Dabei ist a die Entfernung von dem einen Ende der Spule, r_i der Radius der jeweiligen Lage, n die Windungszahl (für jede einzelne Lage) pro Zentimeter, l die Länge der Spule, J die Stromstärke. Die so berechnete Grösse H_1 , zum Quadrat erhoben, stellt den Verlauf der von uns benötigten Eichkurve dar. Auf diese theoretisch berechnete Eichkurve bezogen sich alle unsere Messungen, und die Ablesung von der auf grossem Bogen gezeichneten Eichkurve konnte mindestens bis auf 1% genau erfolgen. Der Verlauf dieser Eichkurve zeigt auch tatsächlich, dass bei der Länge der Hilfssubstanz (5 cm) die Vernachlässigung der Feldstärke am entfernteren Ende zulässig ist. (Die Korrektur, welche von der Dicke des Stabes herrührt, ist zu gering und wurde nicht berücksichtigt. Die experimentelle Bestätigung der theoretischen Eichkurve rechtfertigt auch diese Vernachlässigung.)

b) Die experimentelle Prüfung der berechneten Eichkurve.

Um diese theoretisch berechnete Eichkurve auch experimentell zu verifizieren, wurde Eisenammoniumalaun bei verschiedenen Temperaturen gemessen ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$). Diese Substanz

erfolgt, wie KAMERLINGH-ONNES und E. OOSTERHUIS¹⁾ gezeigt haben, genau das CURIE-LANGEVINSche Gesetz. Die reziproken Suszeptibilitäten müssten also in Abhängigkeit von der Temperatur genau eine Gerade ergeben, welche durch den absoluten Nullpunkt geht. Tabelle 1 zeigt, dass dies der Fall ist.

Tabelle 1. $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$.

Kompensation	Entfernung Spule—Substanz	T in Grad abs.	X_v (in willk. Einheiten)	$X_v \cdot T$
46.770	0.750	90	493	444
46.225	1.295	195	232	452
45.990	1.530	288	153	440

Mittel: 445

Um die Richtigkeit der Eichkurve auch an einem anderen Beispiel zu bestätigen und vor allem an mehr Punkten als es bei Eisenammoniumalaun geschehen konnte, wurden Lösungen von Manganoalfat verschiedener Konzentration hergestellt und gemessen. Da die Suszeptibilität dieser Lösungen der Konzentration proportional ist, müssen die Angaben unserer Eichkurve für die Suszeptibilität in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration eine Gerade ergeben. Tabelle 2 zeigt nun, wie genau die Massensuszeptibilität von $MnSO_4$ von seiner Konzentration unabhängig ist. Damit ist auch unsere Eichkurve bestens bestätigt.

Um zur Suszeptibilität des jeweiligen $MnSO_4$ -Gehaltes zu gelangen, sind sämtliche Zahlen der 4. Spalte zu der Suszeptibilität des

Tabelle 2.

Lösung 1. 1000 cm³ Lösung enthalten 106.64 g $MnSO_4$. $T = 273^\circ$ abs.

Verdünnung in cm ³		Entfernung von der Spule	Suszept. in willk. Einheiten	Suszept. pro Gramm
Lösung 1	H_2O			
4.00	23	— 4.170	— 1.6	6.90
6.02	21	2.870	12.4	6.91
7.98	19	2.478	25.0	6.79
10.00	17	2.250	38.8	6.80
12.00	15	2.066	54.4	6.97
12.00	3	1.652	120.0	6.91
Lösung 1 selbst		1.520	155.0	6.82

Mittel: 6.87

¹⁾ KAMERLINGH-ONNES und E. OOSTERHUIS, Comm. Leyden 139e.

Lösung 2. 500 cm³ Lösung enthalten 61.79 g $MnSO_4$. $T = 273^\circ$ ab

Verdünnung in cm ³		Entfernung von der Spule	Suszept. in willk. Einheiten	Suszept. pro Gramm
Lösung 2	H ₂ O			
4.00	27.02	— 4.380	— 1.6	6.90
6.00	25.00	2.872	12.4	6.86
8.00	23.00	2.451	26.2	6.85
10.00	21.00	2.210	41.4	6.99
12.00	19.00	2.060	55.0	6.95
14.05	17.00	1.942	69.0	6.91
11.00	4.04	1.601	131.0	6.96
Lösung 2 selbst		1.430	184.0	6.81

Mittel: 6.90

reinen Wassers und des Quarzgefäßes 29.2 zu addieren. Aus den erhaltenen Zahlen ist dann die Suszeptibilität pro Gramm berechnet.

Die Messungen.

1. Chabasit + Sauerstoff.

Chabasit ist ein Zeolith der Zusammensetzung: $CaAl_2Si_4O_{14}$ 5 bis 7 H₂O. Wir benutzten dasselbe entwässerte Präparat wie in den Arbeiten von SIMON, und zwar 0.443 g. Es wurde in der Apparatur bei 400° C 3 bis 4 Stunden im Hochvakuum entgast. Der verwendete Sauerstoff enthielt unter 1% Verunreinigung durch Stickstoff.

Reiner Chabasit ist schwach diamagnetisch. Seine Suszeptibilität wurde nach Hinzufügung von kleinen Mengen Sauerstoff bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs gemessen, wobei die Sauerstoffmengen aus der Druckabnahme der bekannten Volumina der Vorratsgefäße bestimmt wurden. Nach jeder Hinzugabe von Sauerstoff wurde 1 bis 2 Stunden gewartet, damit sich das innere Gleichgewicht herstellt. In Fig. 2 ist die Suszeptibilität des absorbierten Sauerstoffs als Funktion seiner Konzentration aufgetragen. Wir gingen im ganzen bis zu einer Konzentration von etwa 2 Mol Sauerstoff pro 1 Mol Chabasit.

2. Kohle + Sauerstoff.

Die Messung wurde an 0.15 g aktiver Kohle AKH bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs vorgenommen. Auch sie wurde einige Stunden lang durch Glühen im Hochvakuum entgast. Die Messergebnisse sind in Fig. 3 aufgetragen.

3. Palladium + Wasserstoff.

Wir benutzten 0.50 g Palladium, das bei 200° C im Hochvakuum entgast wurde. Der Wasserstoff wurde durch Durchleitung durch ein

mit Adsorptionskohle gefülltes und mit flüssiger Luft gekühltes Rohr gereinigt. Die Messungen wurden bei 77° abs. und 273° abs. ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 wiedergegeben.

4. Weitere Untersuchungen.

Wir haben mit der Apparatur noch einige andere Messungen vorgenommen. Wie durch eine Reihe von Arbeiten gezeigt war¹⁾, haben alle Ammoniumsalze bei -30° bis -50° C einen Umpunkt, der höchstwahrscheinlich durch eine Umlagerung des Ammoniumradikals bedingt ist. Es lag nahe, festzustellen, ob damit irgendeine Änderung der magnetischen Eigenschaften gekoppelt ist. Es wurden NH_4Cl , NH_4Br und NH_4J bei Zimmertemperatur, bei der Temperatur der festen Kohlensäure und bei flüssiger Luft untersucht. Sämtliche drei Substanzen erwiesen sich jedoch als von der Temperatur unabhängig diamagnetisch.

Da ähnliche Erscheinungen wie bei den Ammoniumsalzen kürzlich von MILLAR²⁾ bei MnO und MnO_2 gefunden waren (Umlagerungspunkte bei 116° bzw. 92° abs.) und da bei Mangansalzen der Verdacht einer magnetischen Umlagerung besonders nahe liegt, wurden auch diese Substanzen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs untersucht. Beide zeigten aber einen normalen temperaturabhängigen Paramagnetismus, der einem negativen CURIE-Punkt von -30° abs. entsprechen würde.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass kürzlich Herr Dr. L. THOMASSEN aus Oslo gemeinsam mit uns mit dieser Apparatur Messungen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs gemacht hat, für die sie sich dabei auch sehr gut bewährte. Über die Resultate dieser Messungen, die Herr THOMASSEN auf Veranlassung von Herrn Prof. GOLDSCHMIDT unternommen hat, werden diese Herren selbst berichten³⁾.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

1. Chabasit + Sauerstoff.

Wie die Fig. 2 zeigt, nimmt die Suszeptibilität zunächst proportional der Sauerstoffmenge zu, bis zum Punkt von ungefähr 1 Mol Sauerstoff pro 1 Mol Chabasit. Von dort an setzt sich die Gerade mit einer etwas geringeren Neigung fort. Um die Existenz des Knickes bei 1 Mol Sauerstoff pro 1 Mol Chabasit noch deutlicher hervortreten

¹⁾ Siehe z. B. SIMON, v. SIMSON und RUHEMANN, Z. physikal. Chem. **129**, 339. 1927. Dort auch nähere Literaturangaben. ²⁾ J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1875.

³⁾ Bereits erschienen Z. physikal. Chem. (B) **2**, 349. 1929.

zu lassen, haben wir auf der gleichen Figur die Differenz der Messpunkte gegen eine durch die Punkte 0, 1 und 2 Mol Sauerstoff pro 1 Mol Chabasit gelegten Parabel in achtfacher Überhöhung aufgetragen. Demnach scheint auch bei 2 Mol noch ein weiterer Knick vorzuliegen. Schliesslich ist noch in der Figur eine Gerade *c* aufgetragen, die angibt, wie die Suszeptibilität der gleichen Menge freien Sauerstoffs wäre.

Die Ergebnisse unserer Messungen stehen im Einklang mit den Untersuchungen von SIMON, SCHWEITZER, GLATZEL und BLÜH¹⁾. Na

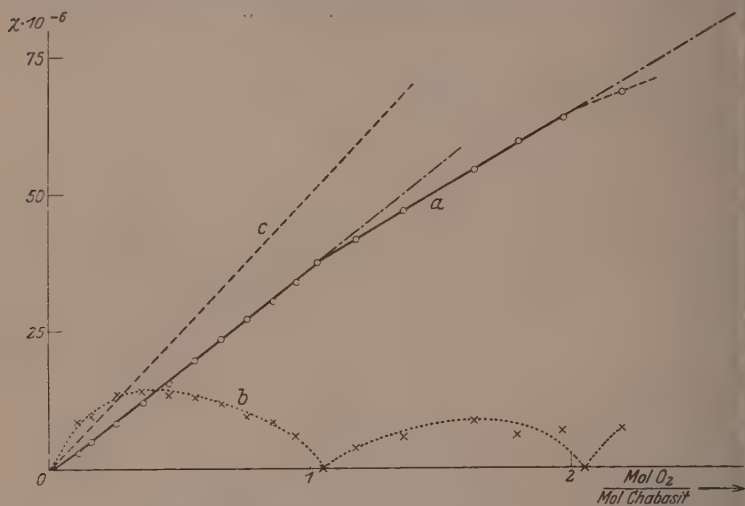


Fig. 2. Chabasit + Sauerstoff. $T = 77^\circ$ abs.

diesen hat sich gezeigt, dass die Sättigungsdruckkurve von adsorbierten Gasen bei 1 Mol Gas pro 1 Mol Chabasit Knicke aufweist.

Die Ergebnisse wurden seinerzeit von den genannten Autoren so gedeutet, dass die adsorbierten Moleküle in Zellen aufgenommen werden, deren Zahl in ganzem Verhältnis zu der Zahl der Chabasitmoleküle steht. Das Suszeptibilitätsdiagramm scheint diese Tatsache zu bestätigen. Weiter sieht man, dass die Suszeptibilität durch die Adsorption nicht unbeeinflusst bleibt. Sie ist schon bei einfacher Besetzung der Zellen kleiner als die des freien gasförmigen Sauerstoffs und erfährt mit dem Übergang zur zweifachen Besetzung der Zelle eine weitere Abnahme.

¹⁾ F. SIMON, SCHWEITZER, GLATZEL u. BLÜH, Z. physikal. Chem. **132**, 456. 192

2. Kohle + Sauerstoff.

Auch die Suszeptibilität des von Kohle adsorbierten Sauerstoffs, ist von demselben Charakter; während jedoch der Knick bei Chabasit eine einfache Erklärung finden kann, ist dies bei Kohle nicht ohne weiteres der Fall. Möglicherweise hängt er mit dem Übergang von einer monomolekularen zu einer bimolekularen Schicht zusammen. Bevor wir jedoch darüber weitere Aussagen machen können, wollen wir noch weitere Kohlsorten untersuchen und auch in einem weiteren Temperaturgebiet. Ebenso sollen noch Sättigungsdruckkurven und die spezifischen Wärmen der adsorbierten Gase gemessen werden.

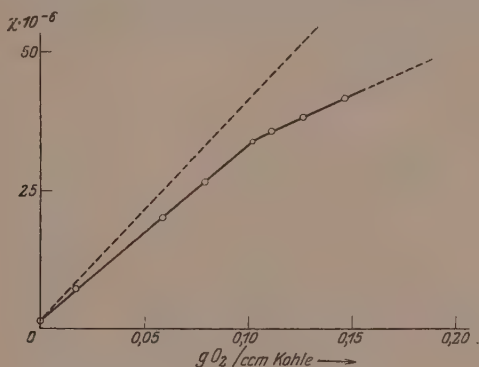


Fig. 3. Kohle + Sauerstoff.

3. Palladium + Wasserstoff.

Wir fanden bei Eistemperatur einen starken linearen Abfall der Suszeptibilität mit steigendem Wasserstoffgehalt, der bei einer Pd_2H entsprechenden Konzentration beendet ist (siehe Fig. 4). Von diesem Punkt an kann das Palladium nur wenig Wasserstoff aufnehmen, und diese Menge beeinflusst die Suszeptibilität nicht mehr. Bei 77° abs. liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, nur ist der Abfall nicht ganz linear. Dies hängt mit der bekannten kryomagnetischen Anomalie des Palladiums in diesem Temperaturgebiet zusammen.

Über das System Palladium-Wasserstoff liegen schon sehr viele Untersuchungen vor (siehe z. B. die bekannten Arbeiten von SIEVERTS, vgl. auch nähere Literaturangaben). Die Frage, ob sich eine Verbindung Pd_2H bildet, war durch die bisherigen Untersuchungen noch nicht geklärt. Aus unseren Messungen möchten wir schliessen, dass

tatsächlich eine solche Verbindung entsteht, da man kaum anders eine derartig starke Abnahme des Paramagnetismus erklären kann. Mit diesem Ergebnis ist auch die neuerliche Untersuchung von HANAVALT¹⁾ über die L_{III} -Absorptionsgrenze des mit Wasserstoff beladenen Palladiums in Einklang. Die geringe oberhalb des Verhältnisses Pd_2H aufgenommene Wasserstoffmenge dürfte wohl adsorptiv gebunden sein. Dafür spricht ausser der Tatsache, dass sie die magnetische Suszeptibilität nicht merklich beeinflusst, auch der Umstand, dass die Menge von der Vorbehandlung stark abhängt.

Darüber eine Aussage zu machen, wie im einzelnen die Zuordnung der Wasserstoffatome in den Palladiumatomen beschaffen ist —

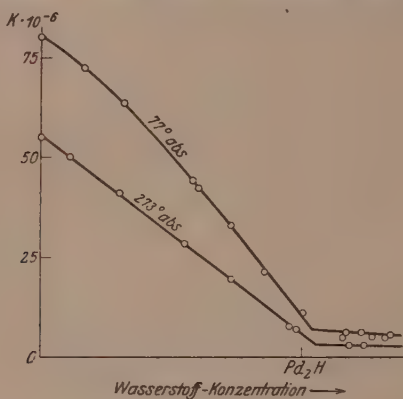


Fig. 4. Palladium + Wasserstoff.

es sich z. B., wie LINDE und BORELIUS²⁾ kürzlich diskutierten, um eine Mischkristallbildung $PdH-Pd$ handelt — scheint uns nicht möglich. Die Atome des einen Teils des Systems (Pd) sind nämlich fest an bestimmte Lagen gebunden, während die des andern Teils (H) in dem ganzen bisher untersuchten Temperaturgebiet relativ frei beweglich sind³⁾. Man kann also wohl nur sagen, dass jedes Wasserstoffatom bei der Einlagerung ins Palladiumgitter zwei Palladiumatome in Anspruch nimmt, dass jedoch ähnlich wie beim Elektronengas in

¹⁾ J. D. HANAVALT, Physical Review 33, 444. 1929. ²⁾ J. O. LINDE und G. BORELIUS, Ann. Phys. 84, 747. 1927. ³⁾ Wir fanden z. B., dass noch bei der Temperatur der flüssigen Luft die Aufnahme des Wasserstoffs durch das Palladium mit merklich der gleichen Geschwindigkeit erfolgt wie bei der Zimmertemperatur.

Metall keine eindeutige Zuordnung bestimmter Individuen vorliegt. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, zur weiteren Klärung dieser Frage die spezifischen Wärmen des obigen Systems über weite Temperaturgebiete zu bestimmen.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfache Nullmethode zur genauen Messung magnetischer Suszeptibilitäten beschrieben, die ohne Kenntnis der Feldstärke zu arbeiten gestattet und besonders für tiefe Temperaturen geeignet ist.

Es werden nach dieser Methode die Suszeptibilitäten der Systeme Chabasit—Sauerstoff, Kohle—Sauerstoff und Palladium—Wasserstoff bei verschiedener Gaskonzentration und Temperatur, sowie die der Ammoniumhalogenide, des Manganoxys und des Manganperoxyds gemessen.

Die Suszeptibilität des von Chabasit absorbierten Sauerstoffs ist geringer als die des freien Gases und ändert sich bei ganzzahligen Molverhältnissen diskontinuierlich. Beim System Kohle—Sauerstoff liegen die Verhältnisse ähnlich.

Die Messungen am System Palladium—Wasserstoff lassen auf das Vorhandensein einer Verbindung schwach paramagnetischen Pd_2H schliessen. Die geringen über dieses Verhältnis hinaus aufgenommenen Wasserstoffmengen sind adsorptiv gebunden.

Die Anomalien der Ammoniumsalze bei -30° bis $-40^\circ C$ machen sich magnetisch nicht bemerkbar, ebensowenig wie die entsprechenden bei MnO und MnO_2 .

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Das Röntgendiagramm der mercerisierten Cellulose.

Von

K. R. Andress.

(Aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 5. 29.)

Der Kristallit der mercerisierten Cellulose hat einen Elementarkörper von wesentlich anderer Gestalt als derjenige der nativen Cellulose. Bemerkenswerterweise lassen sich in dem veränderten Gitter unter Zugrundelegung derselben Atomanordnung wie in der nativen Cellulose die Interferenzintensitäten des Röntgendiagramms gut wiedergeben.

Diese Arbeit ist als Fortsetzung meiner vorigen Abhandlung über das Röntgendiagramm der nativen Cellulose¹⁾ gedacht. Es soll aber genauer untersucht werden, ob und in welcher Weise sich das bekannte Strukturmodell der Cellulose nach K. H. MEYER und H. MAX mit dem Röntgendiagramm der mercerisierten Cellulose in Einklang bringen lässt. Eine solche Arbeit hat die möglichst einwandfreie Kenntnis der Indizierung des Diagramms zur Voraussetzung. Diese sei daher zuerst besprochen. Im zweiten Teil soll dann die Betrachtung der Interferenzintensitäten durchgeführt werden. Es ist bei der Ähnlichkeit beider Cellulosearten zu erwarten, dass sie unter ähnlichen Gesichtspunkten durchgeführt werden kann, wie bei der nativen Cellulose. Zum Schluss sollen die Resultate der Untersuchung zur Erkennung des Mercerisationsvorgangs herangezogen werden.

A. Die Indizierung des Diagramms.

Die erste Diskussion des Diagramms stammt von M. POLANYI. Er wählte eine rhombische quadratische Form mit den Achsen $a = 8.9$, $b = 8.05 \text{ \AA}$, $c = 9.9 \text{ \AA}$. Sie gibt, mit Ausnahme des Punktes A_0 ³⁾, die meisten Interferenzen gut wieder und erschien früher recht plausibel.

¹⁾ K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 380. 1929. ²⁾ M. POLANYI, Naturwiss. **9**, 339. 1920. R. O. HERZOG, J. physic. Chem. **30**, 462. 1926. R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. physikal. Chem. (A) **139**, 257. 1928. ³⁾ Dieser Punkt zeigt bei manchen Diagrammen etwas verschiedene Lagen, weshalb man wohl geneigt war, seiner schlechten Einordnung in die rhombische quadratische Form keine allzu grosse Bedeutung zuzumessen. Die Bezeichnung der Punkte ist der Art von R. O. HERZOG und W. JANCKE, loc. cit., S. 257 entnommen.

a sie einen klaren Zusammenhang mit dem Diagramm der nativen Cellulose erkennen liess. Man hielt nämlich die Punkte A_3 und A_4 bei nativer und mercerisierter Cellulose als nahe miteinander verwandt und wählte sie deshalb als Achsenpunkte in beiden Gittern mit der gleichen Bezeichnung (2 0 0) und (0 0 2). Beim Mercerisierungs Vorgang sollte danach aus dem schwächeren Punkt $A_{3 \text{ nativ}}$ der starke Punkt $A_{3 \text{ merc.}}$ hervorgehen, während der sehr starke Punkt $A_{4 \text{ nativ}}$ als etwas schwächerer Punkt $A_{4 \text{ merc.}}$ wiedererscheinen sollte¹⁾. Die mit dem Mercerisierungsvorgang verbundene geringe Lageänderung beider Interferenzen fasste man als durch Gittererweiterung hervorgerufen auf, die Intensitätsänderung konnte qualitativ durch eine Lageänderung der Kristallbausteine zueinander erklärt werden²⁾. Selbst als man erkannte, dass $A_{3 \text{ nativ}}$ nicht reell ist — er ist der Punkt von A_4 —, und als die rhombische Formulierung der nativen Cellulose durch die besser passende monokline Form ersetzt war, konnte man an der erwähnten Auffassung zur Erklärung des Hydrat-Cellulosedigramms festhalten. Es lagen auch jetzt keine besonderen Gründe gegen ihre Richtigkeit vor. Bedenklicher für den Wahrheitswert der rhombischen quadratischen Form erschien es, dass bei genauer Vermessung guter Diagramme ausser dem Punkt A_0 noch andere schlecht passende Interferenzen zu finden sind. Es ist aber noch niemals beobachtet worden, dass solche Abweichungen andere Gründe als fehlerhaft bestimmte Gittermasse haben.

Ein anderes, hier allerdings weniger gewichtiges Argument gegen die rhombische Indizierung liegt darin begründet, dass das spez. Gewicht des Kristalliten, welches sich aus dem Elementarkörpervolumen 1.45 ± 0.05 errechnet, schlecht zu den experimentellen Werten passt, die immer über 1.50 liegen. Man sollte nämlich bei Substanzen, die Cellulose, erwarten, dass sich ein grösserer Wert als der experimentell bestimmte errechnet, wie es auch bei der nativen Cellulose der Fall ist. Da man jedoch bei Cellulose, Kautschuk usw. die wahre Dichte des Kristalliten schlecht bestimmen kann, lässt sich das spez. Gewicht hier nicht mit Sicherheit zur Prüfung des Elementarkörpervolumens heranziehen.

Das nächstliegende Verfahren, um den Interferenzpunkten des

¹⁾ R. O. HERZOG, Naturwiss. 12, 957. 1924. J. R. KATZ und H. MARK, Z. physikal. Chem. 115, 385. 1925. Z. Elektrochem. 31, 105. 1925. J. R. KATZ in Chemie der Cellulose von K. HESS, S. 756 bis 769. Leipzig 1928. ²⁾ K. H. HERZOG und H. MARK, Berl. Ber. 61, 602. 1928.

Faserdiagramms besser gerecht zu werden, besteht hier in der Verallgemeinerung des Achsensystems durch Einführung des monokline Winkels β . Dasselbe Ziel kann formal in unserem Falle auch durch Verdopplung der einen oder anderen Identitätsperiode erreicht werden also unter Beibehaltung des rechten Winkels zwischen den Achsen (die nicht Faserachsen sind¹). Zu diesem Vorgehen scheint jedoch kein zwingender Grund vorzuliegen, da sich kein Punkt findet, dessen Horizontalkomponente kleiner ist, als die des Punktes II_1 .

Bei punktreichen und einigermassen scharfen Faserdiagrammen wird es im allgemeinen nur eine quadratische Form geben, die alle Interferenzpunkte innerhalb der Messgenauigkeit wiedergibt, falls die Elementarkörpermasse nicht zu gross sind. Andererseits kann man, wie die Erfahrung lehrt, in ungünstigen Fällen (wenig unscharfe Punkte) meist mehrere quadratische Formen angeben. Hier muss besonders beachtet werden, dass die Kombinationsmöglichkeit mit der Länge der Achsen wächst. Man läuft also bei grossen Elementarbereichen Gefahr, dass sie in bezug auf ihre Indizierung vieldeutig sind. Deshalb sind, falls keine andere Gründe für das Gegenteil sprechen, die kleinstmöglichen Elementarkörper die wahrscheinlichsten.

Da wir es im Falle der Hydratcellulose mit verhältnismässig wenig und zum Teil recht unscharfen Punkten zu tun haben, geschähe die Aufstellung der quadratischen Form auf empirischem Wege. Als Grundlage der Berechnung dienten die vier stärksten Interferenzen des Diagramms, die drei starken Äquatorpunkte A_0 , A_3 , A_4 und der starke Punkt II_1 auf der zweiten Schichtlinie. Wenn man diesen vier Punkten die mit ihrer Lage verträglichen niedrigsten Indices erteilt so lassen sich etwa sechs mögliche Bezifferungen angeben. Zieht man jedoch mehr Punkte, etwa II_2 und das spez. Gewicht, welches sie aus dem Elementarkörpervolumen in bekannter Weise errechnen lässt als Auswahlkriterium heran, so findet man, dass es nur eine quadratische Form gibt, die alle Interferenzpunkte gut wiedergibt und auch dem spez. Gewicht der Substanz gerecht wird²).

Sie lautet:

$$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = 0.0194_0 h^2 + 0.0094_5 k^2 + 0.0154_0 l^2 - 0.0163 h l.$$

¹) R. O. HERZOG und W. JANCKE, loc. cit., S. 259. ²) Stellt man etwa geringere Ansprüche an die Messgenauigkeit, so muss man auch eine zweite quadratische Form gelten lassen, die der hier gegebenen allerdings sehr ähnlich ist. Sie unterscheidet sich von ihr wesentlich nur durch Bezeichnung des Punktes A_4 der dann mit (1 0 0) statt mit (1 0 1) zu bezeichnen wäre. Nach den HERZOGSchen Versuchsergebnissen ist diese Form jedoch auszuschliessen.

Der monokline Elementarkörper hat die Masse:

$$a = 8.1_4 \text{ \AA}$$

$$b = 10.3_0 \text{ \AA} \pm 1\% \quad \beta = 62^\circ \pm 1^\circ.$$

$$c = 9.1_4 \text{ \AA}$$

Bei einer Zahl von 4 $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen im Elementarkörper berechnet sich eine Dichte $D = 1.58 \pm 0.05$. Gefunden wird D zu 1.55 ± 1.60 .

Die Art und die Möglichkeiten der Bezifferung, wie sie sich aus der quadratischen Form allein ergeben, findet sich in Tabelle 1, Spalte 1, 3, 4, wo alle möglichen Indexkombinationen nach steigenden Winkelwerten angeführt sind, soweit sie für das Diagramm in Frage kommen. Die Mehrdeutigkeit einzelner Punkte ist durch Klammern kenntlich gemacht. Die experimentell ermittelten Winkelwerte stimmen mit den von HERZOG und JANCKE (loc. cit.) angegebenen Werten sehr gut überein.

Bis hierher war die Diskussion des Diagramms der mercerisierten Cellulose durchgeführt, noch ehe die Durchrechnung des Diagramms der nativen Cellulose auf Grund der Intensitäten geglückt war. Von einer Veröffentlichung wurde damals abgesehen, weil die quadratische Form noch nicht genügend experimentell gestützt erschien. Dies ist inzwischen durch R. O. HERZOG und W. JANCKE¹⁾ geschehen. Es gelang ihnen, den zuerst von MARK und SUSICH²⁾ am Kautschuk gefundenen Effekt der Doppelrichtung der Kristallite auch bei der Cellulose zu verwirklichen. Als Hauptresultat ihrer Arbeit wurde gefunden, dass die Netzebenen, die den Punkten A_0 und A_3 angehören, annähernd aufeinander senkrecht stehen, während die Netzebenen A_3 und A_4 einen kleinen Winkel einschliessen. Mit diesem Befund war die rhombische Bezifferung des Diagramms nach POLANYI hinfällig geworden, da sie die zueinander senkrechte Lage der Netzebenen A_3 und A_4 forderte. Mit dem Experiment in Einklang steht die hier gegebene Form, die A_0 mit $(1\ 0\ \bar{1})$, A_3 mit $(1\ 0\ \bar{1})$ und A_4 mit $(0\ 0\ 2)$ bezeichnet³⁾ (Fig. 7).

¹⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Physikal. Ztschr. **52**, 755. 1929. ²⁾ H. MARK und G. v. SUSICH, Kolloid-Ztschr. **46**, 11. 1928. ³⁾ Als diese Arbeit bereits abgeschlossen war, erschien eine vorläufige Mitteilung von K. WEISSENBERG (Naturwiss. **17**, 181. 1929) über den Elementarkörper der Hydratcellulose, die mit der hier vertretenen quadratischen Form in den wesentlichen Punkten übereinstimmt. Er kommt auf Grund einer schwachen Interferenz in der Nähe des Durchstosspunktes auf einen Elementarkörper, der an Stelle von vier $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen deren acht

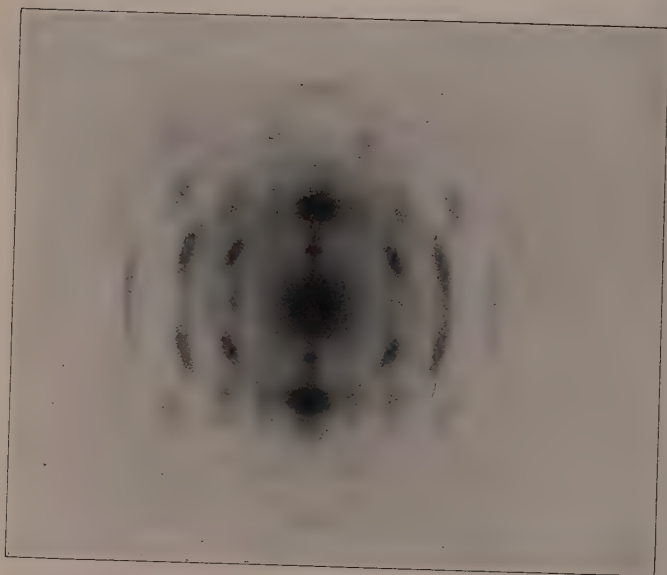


Fig. 1.
Normales Diagramm von mercerisierter Cellulose.

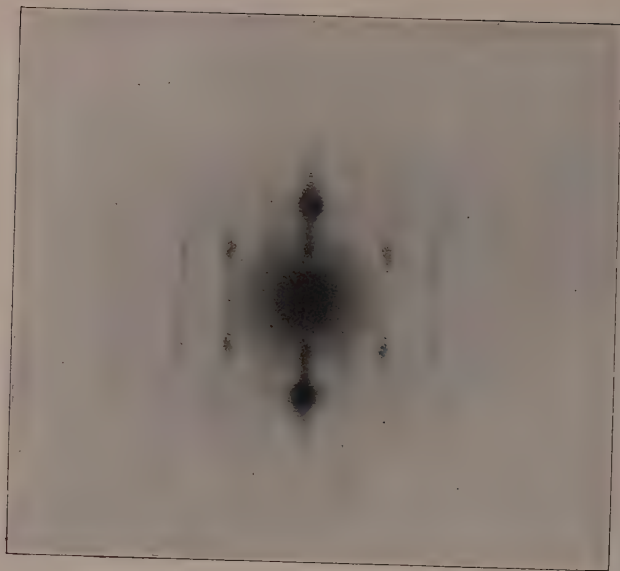


Fig. 2.
Diagramm von mercerisierter Cellulose mit Gitterstörungen.

B. Die Intensitätsdiskussion des Diagramms.

Der grosse Fortschritt in der Röntgenographie der Cellulose in den vergangenen Monaten besteht in der Auffindung von doppelt geordneten Micellargefügen. Damit ist die Indizierung der mercerisierten und der nativen Cellulose, abgesehen von feineren Einzelheiten, nun auch experimentell sichergestellt.

Man hat also jetzt die Berechtigung, die mannigfachen Möglichkeiten, die in der Betrachtung der Stärke der Interferenzpunkte liegen, zur Einschränkung der Punktlagen auszunutzen. Dadurch kann man sich dem idealen Ziel der Kristallstrukturanalyse um ein beträchtliches nähern. Bei niedrig symmetrischen Substanzen — Cellulose hat nur einander parallele Schraubenachsen als einzige Symmetrielemente — ist die Intensitätsdiskussion das einzige Mittel, um auf röntgenographischem Wege nähere Aussagen über die Gestalt des Kristallbausteins zu machen. Natürlich lassen sich diese Aussagen bei der verhältnismässig kompliziert gebauten Cellulose nicht als exakte Bestimmungen der Punktlagen, sondern nur als wahrscheinliche Näherung ansprechen. Der Hauptwert einer solchen rechnerischen Verwertung der Interferenzintensitäten besteht vielmehr darin, dass andere Diskussion stehende Anordnungen als mit dem Experiment in Widerspruch befindlich, mit Bestimmtheit ausgeschlossen werden können.

In meiner vorigen Mitteilung wurde gezeigt, dass das von H. MEYER und H. MARK angegebene Strukturmodell der nativen Cellulose in guter Übereinstimmung mit dem Röntgenexperiment steht¹⁾. Betrachtet man den Unterschied, den mercerisierte Cellulose gegenüber der nativen Faser zeigt, nur durch physikalische Änderungen (Änderungen des Gitterbaues) bedingt, wozu man nach vielen Beobachtungen berechtigt ist²⁾, so müsste der Kristallbaustein der nativen und der mercerisierten Cellulose übereinstimmen. Es erscheint daher eine reizvolle Aufgabe, dies auf Grund der Röntgendiagramme nachzuprüfen.

Die Raumgruppendifkussion lässt sich in ähnlicher Weise wie bei der nativen Cellulose durchführen³⁾. Sie führt zu dem Resultat, dass

behalten soll. Nach neueren Untersuchungen ist dieser Punkt nicht reell, sondern durch weisses Röntgenlicht hervorgerufen. Es ist also an dem Elementarbereich vier Glucoseresten festzuhalten.

¹⁾ K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. (B) 2, 380. 1929. ²⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. physikal. Chem. 139, 255. 1928. R. O. HERZOG und G. LASKI, Z. physikal. Chem. 121, 136. 1926. K. HESS und H. FRIESE, LIEBIGS Ann. 456, 42. 1927. ³⁾ K. H. MEYER und H. MARK, loc. cit., S. 596.

für die mercerisierte Cellulose ebenfalls die Raumgruppe C_2^2 in Frage kommt.

Das Vorhandensein normaler optischer Aktivität schliesst von den monoklinen Kristallklassen C_s und C_{2h} aus, so dass nur die Klasse C_2 übrigbleibt. Das Fehlen der Basis in ungeraden Ordnungen schliesst C_2^1 aus, das gleichzeitige Vorkommen der Flächen (2 1 0), (0 2 1), (1 3 0), (0 3 1), (0 2 3) usw. schliesst C_2^3 aus, so dass nur C_2^2 übrigbleibt.

Man hat also bei der Betrachtung der Raumerfüllung des Elementarkörpers dieselben Überlegungen anzustellen, wie es von K. H. MEYER und H. MARK für die native Cellulose geschehen ist. Danach müssen auch im Gitter der mercerisierten Cellulose die Kristallbausteine auf zwei voneinander unabhängigen Scharen von zweizähligen Schraubenachsen A und D (Fig. 1 der vorigen Abhandlung) angeordnet sein. Unsere Aufgabe beschränkt sich also darauf, nachzuweisen, ob es gelingt, die Achsen A und D mit Cellobiosefäden in der bekannten Weise zu identifizieren und aus der Betrachtung der Intensitäten des Diagramms die relative Lage der Hexoseringe zu den Elementarkörperkanten herzuleiten. Auch hier ist, wie im Falle der nativen Cellulose, die letztere Aufgabe am leichtesten und ohne näheres Kenntnis der Atomanordnung zu lösen.

Wir greifen bei unseren Überlegungen auf die Ausführungen der vorigen Abhandlung, S. 384 bis 386, zurück. Aus Analogiegründen dürfen wir eine der Anordnungen 1 und 2a bis 2d als möglich ansehen. Aus genau denselben Gründen wie bei der nativen Cellulose kommen wir zu dem Schluss, dass nur die Anordnung 2c für die mercerisierte Cellulose in Frage kommt. Man kann also hier wie dort das Gitter als eine Ineinanderstellung zweier vollständig gleicher Teilgitter auffassen, und bei der Berechnung der Interferenzintensitäten dieselben Formeln anwenden, wie bei der nativen Cellulose. Die Lösung der ersten Teilaufgabe besteht in der Festlegung des Parameters u , der die Ineinanderstellung der beiden Teilgitter in der Faserrichtung regelt.

Für die Wahl von u sind in erster Linie wieder die Stärke der Reflexe von (0 2 0), (0 2 1), (0 4 0) massgebend. Aus ihrer Betrachtung allein erhält man (sief. Fig. 2 der vorigen Abhandlung) zwei mögliche Werte von u , die etwa bei 0,2 und 0,29 liegen. Es ist sofort ersichtlich, dass diese Werte, da sie symmetrisch zu 0,25 liegen, gleiche Werte von f für die zweite, vierte und sechste Schichtlinie zur Folge haben. Anhaltspunkte für die Wahl von u können daher nur aus den Punkten der ersten, dritten und fünften Schichtlinie gewonnen werden. Am geeignetsten hierzu wären die Basisreflexe. Da sie wegen der Schraubenachsen ausgelöscht sind, ist man auf die anderen Punkte der Schichtlinien angewiesen. Hier

lt die Gesetzmässigkeit, dass Punkte der ersten und fünften Schichtlinie mit gerader Indexsumme ($h+l$) und Punkte auf der dritten Schichtlinie mit ungerader Indexsumme ($h+l$) durch $u=0.21$ begünstigt werden. Umgekehrt begünstigt der Wert $u=0.29$ die erste und fünfte Schichtlinie, wenn $(h+l)$ ungerade und die dritte Schichtlinie, wenn $(h+l)$ gerade. Für die richtige Wahl von u wäre die Kenntnis der Bezeichnung von III_1 und V_1 am wichtigsten. Hier versagt aber das Faserdiagramm, weil die Punkte $(0\ k\ 1)$, $(1\ k\ 1)$ und $(1\ k\ 0)$ nahe zusammenfallen (siehe Tabelle 1). Eine Entscheidung ist nur an Aufnahmen von sehr gut gerichteten Filmen möglich. Solche konnten jedoch bisher nicht erhalten werden.

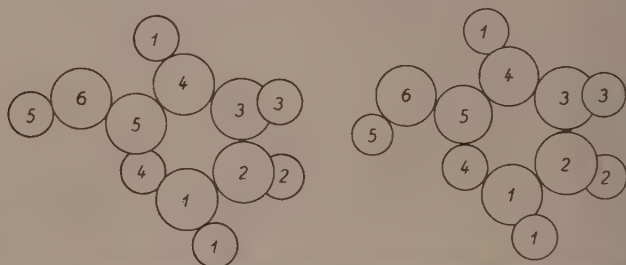
Von den Punkten auf der ersten Schichtlinie ist nur I_6 für die in Frage stehende Betrachtung geeignet. Er ist mit $(3\ 1\ 3)$ zu bezeichnen, wie aus Aufnahmen aus Filmen hervorgeht. Da er weit aussen liegt, spricht er mehr für $u=0.21$ als für $u=0.29$. Alle übrigen Punkte lassen sich sowohl mit der einen, wie mit der anderen Auffassung vereinbaren, wenn man keine speziellen Annahmen über die Punktlage macht. Es zeigte sich nun, dass man zu einer verhältnismässig guten Wiederherstellung fast sämtlicher Interferenzpunkte des Faserdiagramms kommt, wenn man $u=0.21$ wählt und das bekannte Strukturmodell der Cellulose den weiteren Rechnungen zugrunde legt. Insbesondere lässt sich dann das starke Auftreten von III_1 besser erklären als für $u=0.29$.

Die nächste Teilaufgabe besteht in der Festlegung der Lage des Kristallbausteins zu den Kanten des Elementarkörpers. Dies hat nur dann einen Sinn, wenn sich in der Atomanordnung irgendwelche bevorzugte Richtungen erkennen lassen. Bei der nativen Cellulose konnte besonders auf Grund der überragenden Stärke des Äquatorreflexes $(0\ 0\ 2)$ auf annähernd scheibchenförmige Gestalt der Hexosen geschlossen werden. Eine ähnliche Anordnung muss auch im Gitter der mercerisierten Cellulose vorliegen. Hier sind es zwei Netzebenen des Äquators (A_3 und A_4), die besonders stark reflektieren. Sie schliessen nur einen kleinen Winkel miteinander ein und besitzen einen etwas grösseren Netzebenenabstand als die Ebenen $(0\ 0\ 2)_{\text{nativ}}$ (siehe Fig. 7). Sie bedingen eine solche Anordnung der zu den Schraubenachsen A und D gehörigen Atome, dass deren ungefähre Schwerpunktlage sich auf Ebenen $(1\ 0\ \bar{3})$ befindet. Man kann diese Forderung am leichtesten erfüllen, wenn man dem Kristallbaustein scheibchenförmige Gestalt gibt, und ihn aus den Ebenen $(0\ 0\ 2)$ um etwa 17° herausdreht¹⁾ (Fig. 7).

Versucht man nun die Atomverteilung, die im Gitter der nativen Cellulose die Interferenzen recht gut wiedergibt, auch dem Gitter der

¹⁾ Die Hexosen auf den Schraubenachsen A und D müssen annähernd um denselben Betrag gedreht sein, weil der Reflex $(0\ 0\ 1)$ fehlt. Dagegen lässt das Diagramm eine geringe gegenseitige Verdrehung zusammenhängender Glucoseste zu.

mercerisierten Cellulose zugrunde zu legen, indem man die Hexosringe in die in Fig. 7 gezeichnete Lage bringt, so findet man bei näherer Durchrechnung, dass nicht alle Punkte befriedigend wiedergegeben werden¹⁾. Wenn man aber nur geringe Verschiebungen der Sauerstoffatome zulässt, was bei den veränderten statischen Verhältnissen zwischen nativer und mercerisierter Cellulose durchaus denkbar erscheint, lässt sich eine ebenso gute Übereinstimmung zwischen Erfahrung und Rechnung erzielen, wie im Falle der nativen Cellulose (Fig. 3). Die Resultate sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die Art des Rechenverfahrens war wie bei der nativen Cellulose rein empirisch. Zu Verständniss der in Tabelle 1 erhaltenen Bezeichnungen kann vollständig auf die in der vorigen Abhandlung enthaltenen Erläuterungen



Glucoseresst der nativen Cellulose. Glucoseresst der mercerisierten Cellulose.

Fig. 3. Schematische Darstellung der Glucoseresste unter Zugrundelegung der Koordinatenwerte massstäblich richtig gezeichnet. Die grossen Kreise stellen die Kohlenstoffatome, die kleinen Kreise die Sauerstoffatome dar.

zurückgegriffen werden. In Tabelle 2 sind die Atomlagen der mercerisierten Cellulose wiedergegeben. Es muss natürlich hervorgehoben werden, dass in ihnen die oben gemachten Voraussetzungen, die Indizierung des Diagramms betreffend, enthalten sind, und dass sie bei der komplizierten Struktur nicht den Anspruch auf unbedingte Genauigkeit erheben können. Immerhin erscheint es höchst bemerkenswert, dass sowohl das Röntgendiagramm der nativen wie der mercerisierten Cellulose befriedigend mit Atomanordnungen von cellobioseartig verbundenen Glucoseressten gedeutet werden kann.

¹⁾ Es taucht hier die Frage auf, ob es bei dem Vergleich beider Diagramme möglich ist, die Identität der den beiden Gittern zugrunde liegenden Atomanordnungen auch ohne Kenntnis der Struktur zu erweisen. Die Ähnlichkeit der Hauptreflexe weist zweifellos auf eine Ähnlichkeit beider Anordnungen hin, doch lässt sich die Identität hauptsächlich wegen des Fehlens von höheren Ordnungen der Basisreflexe nicht erweisen.

Tabelle 1.

Punkt	Index	$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$		L	τ	f	$ S_1 ^2$	Intensitäten	
		beob.	ber.					ber.	gesch.
A_0	001	—	0.0154	—	—	0	—	0	0
	101	0.0185	0.0185	180	1.0	4	10.4	75	st.
	100	—	0.0194	—	—	0	—	0	—
	102	—	0.0484	—	—	0	—	0	0
A_3	10 $\bar{1}$	0.0511	0.0511	60	1.0	4	100	240	s.st.
	201	—	0.0604	—	—	0	—	0	—
A_4	002	0.0616	0.0616	54	1.0	4	81	180	s.st.
	202	—	0.0740	43	1.0	4	0.4	1	0
	200	—	0.0776	40	1.0	4	0.3	0	0
	103	—	0.109	29	1.0	4	1.8	2	0
A_5	10 $\bar{2}$	—	0.114	—	—	0	—	0	0
	20 $\bar{1}$	—	0.126	—	—	0	—	0	0
	003	—	0.138	—	—	0	—	0	0
	301	0.142	0.141	21	1.0	4	1.0	1	s.s.schw.
A_6	303	—	0.166	18	1.0	4	2.7	2	0
	300	—	0.175	—	—	0	—	0	0
	104	—	0.200	—	—	0	—	0	0
	20 $\bar{2}$	0.205	0.205	14	1.0	4	12.8	7	m.
A_7	10 $\bar{3}$		0.207	14	1.0	4	65	31	
I_1	011	—	0.0249	130	1.3	1.5	0.9	2	0
	111	0.0276	0.0280	120	1.3	2.5	0.2	1	s.schw.
	110		0.0289	120	1.3	1.5	2.5	6	
	112	—	0.0579	55	1.1	1.5	3.7	3	0
	11 $\bar{1}$	—	0.0606	50	1.1	2.5	2.2	3	0
I_2	211	0.0700	0.0699	45	1.1	1.5	1.4	1	s.schw.
	012		0.0711	45	1.1	2.5	2.6	3	
	212	—	0.0835	40	1.1	2.5	1.6	2	0
I_3	210	0.0878	0.0871	35	1.1	2.5	8.0	7	s.schw.
I_4	113	0.118	0.118	25	1.1	2.5	12.1	8	s.schw.
	11 $\bar{2}$	—	0.123	25	1.1	1.5	0.6	0	0
	21 $\bar{1}$	—	0.135	20	1.0	1.5	8.5	3	0
	312	0.152	0.148	20	1.0	1.5	20.0	6	schw.-m.
I_5	013		0.148	20	1.0	1.5	6.8	2	
	311	—	0.150	20	1.0	2.5	12.0	6	schw.-m.
I_6	313	0.175	0.176	17	1.0	2.5	19.1	8	
	310	—	0.184	16	1.0	1.5	2.3	0.6	0
II_0	020	0.0374	0.0378	90	2—4	0.3	18.7	10—20	m.
II_1	021	0.0528	0.0532	65	1.9	3.7	12.4	57	st.
	121	—	0.0563	55	1.9	0.3	9.3	3	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Punkt	Index	$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$		L	τ	f	$ S_1 ^2$	Intensitäten	
		beob.	ber.					ber.	gesch.
II_2	120	—	0.0572	55	1.9	3.7	3.6	14	—
	122	0.0861	0.0862	38	1.5	3.7	9.6	20	m.
	12 $\bar{1}$	—	0.0889	37	1.5	0.3	13.8	2	—
	221	—	0.0982	31	1.3	3.7	6.0	9	0
	022	—	0.0994	30	1.3	0.3	8.8	1	0
II_3	222	0.113	0.112	28	1.3	0.3	5.8	1	schw.
	220		0.115	27	1.3	0.3	9.0	1	
	123		0.147	20	1.2	0.3	—	~ 0	
II_4	12 $\bar{2}$	0.150	0.151	20	1.2	3.7	18.0	16	schw.
	22 $\bar{1}$		0.163	18	1.2	3.7	12.0	10	
	023		0.177	16	1.2	3.7	4.5	3	
II_5	321	—	0.179	16	1.2	0.3	—	~ 0	s.schw.
	031	0.100	0.100	32	2.8	3.4	9.7	30	
III_1	131	—	0.103	31	2.7	0.6	3.0	2	st.—m.
	130	0.103	0.104	31	2.7	3.4	11.5	33	
	132	—	0.133	22	1.7	3.4	2.7	3	
	13 $\bar{1}$	—	0.136	22	1.7	0.6	4.0	1	
III_2	231	0.146	0.145	21	1.6	3.4	3.5	4	schw.
	032		0.147	20	1.6	0.6	16.6	3	
	232		0.159	19	1.5	0.6	8.0	1.4	
III_3	230	0.160	0.163	19	1.5	0.6	0	0	s.schw.
	133		0.194	15	1.4	0.6	—	~ 0	
III_4	13 $\bar{2}$	0.203	0.199	15	1.4	3.4	16.0	11	s.schw.
	23 $\bar{1}$		0.211	13	1.4	3.4	0.6	~ 0	
III_5	033	0.222	0.223	13	1.3	3.4	5.2	3	schw.
	331	—	0.226	12	1.3	0.6	—	~ 0	
IV_0	040	0.151	0.151	20	~ 4	3.0	16.1	~ 40	m.—st.
IV_1	041	0.165	0.166	18	3.4	1.0	11.7	7	m.
	141	—	0.170	17	3.0	3.0	2.5	0.4	
	140		0.170	17	3.0	1.0	—	~ 0	
	142		0.199	14	2.0	1.0	—	~ 0	
IV_2	14 $\bar{1}$	0.201	0.202	14	2.0	3.0	12.7	11	schw.
	241		0.211	13	1.9	1.0	—	~ 0	
	042	—	0.213	13	1.9	3.0	8.8	6	
V_1	051	0.253	0.253	—	—	0.1	—	—	schw.
	151	0.256		—	—	3.9	27	—	
	150	0.257		—	—	0.1	—	—	
VI_1	060	—	0.340	—	—	1.9	46	—	—
	061	0.356	0.355	—	—	2.1	72	—	schw.

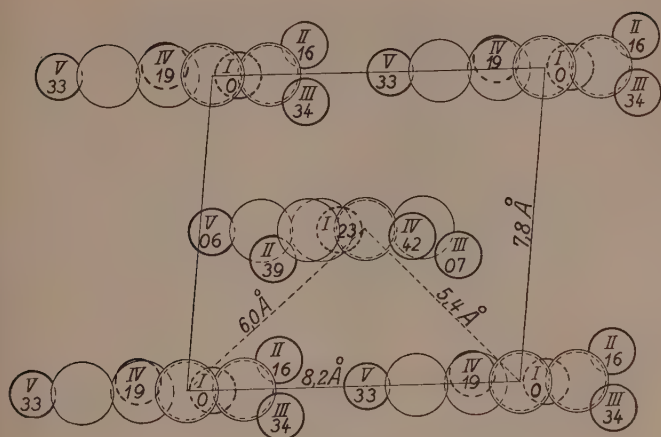


Fig. 4.

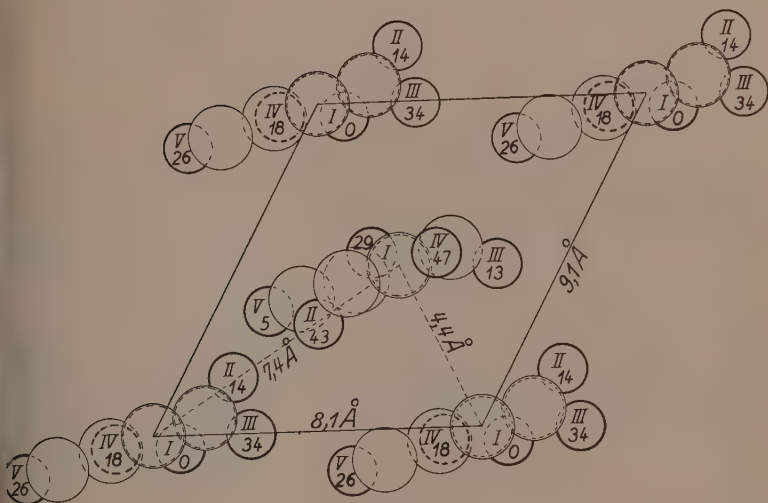


Fig. 5.

Fig. 4 und 5. Projektion des Elementarbereichs der nativen und mercerisierten Cellulose auf die Grundebene (010)₀ aus den Koordinaten der Punktlagen konstruiert. Es ist nur die untere Hälfte der Grundzelle gezeichnet. (Koordinaten in α -Richtung von 0.0—0.5.) Die n -Koordinaten der O-Atome sind angegeben, die entsprechen ungefähr dem Abstand der O-Atome von der Grundebene ausgedrückt in $\text{\AA} \cdot 10^{-1}$.

Tabelle 2. Koordinaten der Atomlagen im Elementarkörper der mercerisierten Cellulose.

O-Atome.

	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>		<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>
1	0.10	0	0.94	6	0.90	0.50	0.06
2	0.15	0.14	0.18	7	0.85	0.64	0.82
3	0.30	0.34	0	8	0.70	0.84	0
4	0.90	0.18	0.96	9	0.10	0.68	0.04
5	0.67	0.26	0.87	10	0.33	0.76	0.13

und 10 O-Atome mit $m + 0.5$; $n + 0.79$; $p + 0.5$.

C-Atome.

	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>		<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>
1	0	0.11	0	7	0	0.61	0
2	0.13	0.17	0.05	8	0.87	0.67	0.95
3	0.13	0.33	0.05	9	0.87	0.83	0.95
4	0	0.38	0	10	0	0.88	0
5	0.90	0.30	0.96	11	0.10	0.80	0.04
6	0.75	0.35	0.90	12	0.25	0.85	0.10

und 12 C-Atome mit $m + 0.5$; $n + 0.79$; $p + 0.5$.

In den Fig. 4 und 5 sind Querschnittbilder durch den Elementarkörper der nativen und mercerisierten Cellulose wiedergegeben, wie man sie auf Grund der Koordinatenwerte der Tabelle 2 unter Berücksichtigung der Raumerfüllung der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome erhält. Der Übersichtlichkeit halber wurde nur die Hälfte der 44 Atome des Elementarbereichs abgebildet. Die Zeichnungen stellen die Projektionen der untersten Hälfte des Elementarkörpers auf die Grundfläche (0 1 0) dar. Die 5 Sauerstoffatome der Hexosen sind mit römischen Ziffern bezeichnet. Die dabeistehenden zweistelligen Zahlen bedeuten die mit 100 multiplizierten Koordinaten n in Richtung der Faserachse. Man erkennt, dass die inneren Hexosen andere Querschnittsbilder (andere n -Koordinaten) zeigen als die äusseren. Dies erklärt sich aus der Verschiebung der inneren Fäden um den Betrag $u = 0.27$ und $u = 0.21$ nach unten. Dadurch kommen bei den inneren Schraubenachsen Atome von zwei verschiedenen Glucoseresten zur Abbildung.

C. Der Mercerisierungsvorgang.

Wesentlich neue Gesichtspunkte über den Vorgang der Mercerisierung können aus den Resultaten dieser Arbeit nicht gewonnen werden. Doch lassen sich die bisher noch unklaren Anschauungen durch ein verhältnismässig genaues Bild der durch die Mercerisierung entstandenen Gitteränderungen ersetzen. Dieser Gegenstand wurde

in letzter Zeit von verschiedener Seite bearbeitet¹⁾. Die Ansicht der meisten Autoren kann kurz folgendermassen zusammengefasst werden: 1. Die Mercerisierung ist mit keiner chemischen Änderung der Cellulose verbunden. 2. Die Änderungen des Röntgendiagramms lassen sich durch Lageänderungen der Individualgruppen im Gitter erklären. Über die Art der Änderungen wurde von K. H. MEYER und H. MARK zuerst bestimmte Angaben gemacht, die sich auf die ursprüngliche Indizierung des Diagramms nach POLANYI stützen. Die kürzlich von SPONSLER und DORE (loc. cit.) vertretene Auffassung kommt in einigen Punkten den Resultaten dieser Arbeit nahe, doch bestehen grundsätzliche Abweichungen in der Art der Verknüpfung der Hexosen und in der Grösse der Elementarzelle.

Der Vergleich der Gitter von mercerisierter und nativer Cellulose führt zu folgenden Aussagen:

1. Die Identitätsperiode und damit die Ausdehnung der Glucose-*c*-ste in der Faserrichtung ist unverändert geblieben.
2. Die Entfernung²⁾ benachbarter, gleichwertiger³⁾ Hexosen hat sich kaum geändert: Der Abstand $A-A_1$ bzw. $D-D_1$ ist von 8.2 \AA auf 7.1 \AA zurückgegangen (Fig. 1 der vorigen Abhandlung, und Fig. 4 und 5).
3. Die Abstände ungleichwertiger Hexosen haben sich geändert: a) Die Entfernung A_2-D ist von 6.0 \AA auf 7.4 \AA gewachsen. b) Die Entfernung A_3-D hat sich von 5.4 \AA auf 4.4 \AA verringert.
4. Alle Hexosen haben sich um annähernd denselben Betrag von 17° im positiven Sinn gedreht: Während die Ringe benachbarter identischer Hexosen ursprünglich in einer Ebene lagen, ist dies nach der Mercerisierung nicht mehr der Fall.
5. Die relative Verschiebung der beiden Teilgitter in der Faserrichtung ist von 2.6 \AA auf 2.0 \AA zurückgegangen, bzw. auf etwa 2.8 \AA gewachsen⁴⁾.
6. Eine Änderung der Atomgruppierung innerhalb der Individualgruppen, die zur Änderung des chemischen Charakters führen würde, ist nicht stattgefunden.

¹⁾ K. H. MEYER und H. MARK, loc. cit. S. 602; H. MARK und K. H. MEYER, physikal. Chem. (B) **2**, 124. 1929; R. O. HERZOG u. W. JANCKE, loc. cit., S. 256; R. O. HERZOG, Z. angew. Chem. **41**, 531. 1928; O. L. SPONSLER und H. DORE, J. mer. Chem. Soc. **50**, 1943. 1928; R. O. HERZOG und W. LASKI, loc. cit.; H. HESS und H. FRIESE, loc. cit. ²⁾ Die Entfernung ist als der Abstand der entsprechenden Schraubenachsen definiert. ³⁾ Gleichwertig und ungleichwertig bezieht sich auf identische und nicht identische Schraubenachsen. ⁴⁾ Unter dem oben erwähnten Vorbehalt.

In Fig. 6 und 7 sind schematische Querschnittsbilder der Gitter vor und nach der Mercerisierung wiedergegeben, so dass die charakteristischen Änderungen hervortreten. Man bekommt den Eindruck, dass das native Gitter sich in einem gewissen, durch das Wachstum

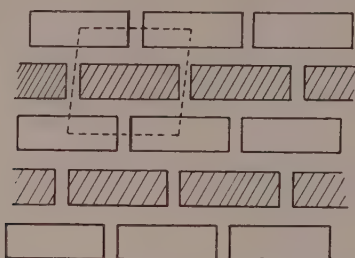


Fig. 6. Gitterbau der nativen Cellulose schematisch.
Schnitt senkrecht zur Faserachse.

hervorgerufenen metastabilen Zustand befindet, in dem es durch bestimmte Gitterkräfte gehalten wird. Insbesondere scheint ein Zusammenhalt der Hexosen in den Ebenen (0 0 2) zu bestehen. Der

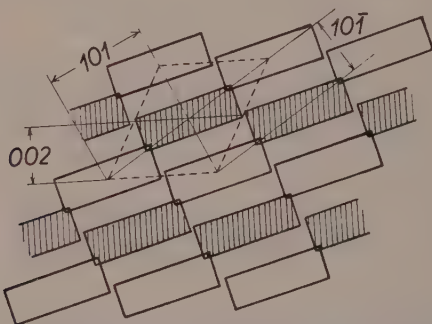


Fig. 7. Gitterbau der mercerisierten Cellulose schematisch.
Schnitt senkrecht zur Faserachse.

Mercerisierungsvorgang besteht danach in einer Auflockerung des ursprünglichen Gitters unter Überwindung dieser Kräfte. Die Auflockerung wird durch „intramicroellare Quellung“¹⁾ unter Bildung von Zwischenprodukten, z. B. „Alkalicellulose“, KNECHTSche Verbindung

¹⁾ J. R. KATZ im HESSschen Buch über Cellulose (1928).

Perchlorsäureadditionsverbindungen¹⁾ bzw. durch Dispergierung²⁾ hervorgerufen. Nach dem Auswaschen des Quellungsmittels ordnen sich die Gitterelemente in einem neuen Zustand an, der sehr stabil zu sein scheint, da eine Rückverwandlung in native Cellulose bisher noch nicht gelungen ist. Über die Grösse und Richtung der hier in Frage kommenden Kräfte nähere Angaben zu machen, erscheint wohl verfrüht, wenn auch die Querschnittsbilder (Fig. 4 und 5) gewisse Vermutungen zulassen. Nur soviel kann mit Bestimmtheit gesagt werden, dass die Kräfte, die den Kristalliten parallel und senkrecht zur Längsrichtung zusammenhalten von ganz verschiedener Grössenordnung und verschiedener Art sind. Sie zeigen durchaus den Charakter von Haupt- und Nebenvalenzen. Bei allen Änderungen, die topochemischen eingeschlossen, bleibt nämlich der Abstand der Hexosen in der Faserichtung streng erhalten (5.15 \AA). Senkrecht dazu ordnen sich dagegen die Ketten — denn solche müssen es nach der ersten Feststellung sein — je nach ihrer seitlichen Ausdehnung und Kräfteausstrahlung durch sogenannte Nebenvalenzen in verschiedener Weise und Entfernung an. In manchen Fällen hat man es durch die Wahl des Reaktionsmittels direkt in der Hand, diese Entfernung willkürlich zu beeinflussen. So zeigt die KNECHTSche Verbindung unter dem Einfluss wachsender Salpetersäurekonzentrationen ein deutliches Wandern des Punktes A_4 nach aussen³⁾. In anderen Fällen tritt keine eindeutige Veränderung der Gittermasse ein, sondern eine Störung der streng periodischen Ordnung, doch immer so, dass die Faserperiode genau erhalten bleibt. Ein besonders typisches Bild einer solchen Beeinflussung zeigt Fig. 2. Hier wurde Ramiefaser unter mässiger Spannung mit 30% NaOH mercerisiert, dann bis zur Reissgrenze gedehnt und nach $\frac{1}{2}$ Stunde ausgewaschen und durchstrahlt. Die Aufnahme ist mit einem Faserbündel von 0.5 mm Dicke und feiner Blende gemacht. Unter normalen Verhältnissen hätte also ein Diagramm, wie es in Fig. 1 reproduzierte, erhalten werden müssen. Die Aufnahme zeigt einen vorzüglichen Richtungseffekt der Kristallite. Jedoch sind die Interferenzen mehr oder weniger verschmiert, und zwar in den Helligkeitslinien selbst und nicht senkrecht dazu. Das Material muss sich also im Übergangsstadium zum „eindimensionalen Gitter“ befunden

¹⁾ Auch Perchlorsäure mercerisiert unter Bildung von Zwischenprodukten mit charakteristischen Faserdiagrammen, worüber demnächst berichtet werden soll. R. O. HERZOG und W. JANCKE, loc. cit., S. 254. ³⁾ Nach unveröffentlichten eigenen Versuchen.

haben. Mit anderen Worten, die gegenseitige Ordnung der Kette erscheint stark gestört, während der Zusammenhalt der einzelnen Kettenglieder in keiner Weise gelitten hat. Diese Tatsache lässt sich am besten erklären, wenn man dem Gitter Hauptvalenzketten zugrunde legt, die untereinander durch VAN DER WAALSSche Kräfte zusammengehalten werden.

Zusammenfassung.

1. Das Röntgendiagramm der mercerisierten Cellulose lässt sich befriedigend indizieren, wenn man einen monoklinen Elementarkörper von folgenden Ausmassen zugrunde legt: $a = 8.1 \text{ \AA}$, $b = 10.3 \text{ \AA}$, $c = 9.1 \text{ \AA}$, $\beta = 62^\circ$.

2. Die Interferenzintensitäten des Diagramms werden unter Zugrundelegung einer Struktur aus cellobioseartig verbundenen Glucose-resten recht gut wiedergegeben. Die Atomanordnung innerhalb der Hexosen ist fast dieselbe wie bei der nativen Cellulose.

3. Der Unterschied zwischen mercerisierter und nativer Cellulose besteht in einer verschiedenen Lage benachbarter Hauptvalenzketten zueinander. Über die Lageänderung selbst werden genaue Angaben gemacht. Das mercerisierte Gitter wird als der stabilere Zustand aufgefasst.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche zu den Röntgenversuchen einen Teil der Mittel zur Verfügung stellte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Über die Molekularpolarisation von symmetrisch, aber unstarr gebauten Molekülen.

Von

Gerhard Jung und Arthur Schleede.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 5. 29.)

Es wird in der nachfolgenden Arbeit gezeigt, dass nicht nur die Molekularpolarisation von unsymmetrisch gebauten Molekülen (Dipolen) temperaturabhängig ist, sondern auch diejenige von symmetrisch, aber unstarr gebauten Molekülen (mit freien Drehbarkeiten). Die Molekularpolarisation ist in dem ersten Falle nach DEBYE gegeben durch eine Gleichung von der Form: $P_{\text{starr}} = a + \frac{b}{T}$. Die Berechnung für ein symmetrisch, aber unstarr gebautes Molekül hat ergeben: $P_{\text{unstarr}} = a' - b'T$. Da die Temperaturabhängigkeit im letzteren Falle eine etwas andere ist, so ist prinzipiell die Möglichkeit gegeben, zwischen beiden Molekülarten: „symmetrisch starr“ und „symmetrisch unstarr“ zu unterscheiden.

P. DEBYE hat in seiner Theorie der Molekularpolarisation einen Weg gewiesen, die elektrische Symmetrie von Molekülen festzustellen. Die Theorie gründet sich bekanntlich darauf, dass sich ein Molekül, dessen positive und negative Ladungsschwerpunkte nicht zusammenfallen, das also ein Dipolmoment besitzt, im elektrischen Feld in der Richtung des Feldes einzustellen sucht. Molekülen ohne Feld fehlt im allgemeinen dies Einstellungsbestreben, in ihnen bewirkt das Feld lediglich eine Verschiebung von Ladungen. Die Unterscheidung zwischen zwei Arten von Molekülen ist möglich, wenn man die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation untersucht: Die Einstellung der Dipole wird durch die Temperaturbewegung gestört, die Verschiebung der Ladungen innerhalb eines Moleküls dagegen im allgemeinen nicht. Die Einbeziehung recht komplizierter Moleküle in den Kreis der experimentellen Untersuchung lässt aber die Frage berechtigt erscheinen, ob die DEBYESche Theorie in ihrer ursprünglichen Gestalt auch noch auf diese Substanzen anwendbar ist. Mit anderen Worten, es ist zu untersuchen, ob die Voraussetzungen der DEBYESchen Theorie noch erfüllt sind.

Diese Feststellung ist um so wesentlicher, als neuerdings EBERT, EISENSCHITZ und v. HARTEL¹⁾ bei organischen Verbindungen der

¹⁾ EBERT, EISENSCHITZ und v. HARTEL, Z. physikal. Chem. (B) 1, 94. 1928.

Gruppe C_{4v} Dipolmomente fanden, die man von vornherein nicht erwarten sollte, die aber, wenn die Deutung richtig ist, die EBERT und seine Mitarbeiter den Messungen gaben, als Beweis für das Auftreten einer pyramidalen Konfiguration des zentralen Kohlenstoffatoms nach WEISSENBERG angesehen werden könnten¹⁾. Für den kristallisierten Zustand des Pentaerythrits²⁾ und seiner Derivate wurde die pyramidale Konfiguration bekanntlich durch eine Reihe von Arbeiten widerlegt. Die hier besprochenen Untersuchungen von EBERT, EISENSCHITZ und v. HARTEL, die wohl nur als erste Abschätzungen gedacht sind, gründen sich unter anderem auf die Voraussetzung der Unabhängigkeit der Verschiebungspolarisation von der Temperatur. Diese Annahme ist sicher bei den einfacher gebauten Molekülen, wo die Ladungen Elektronen sind, erfüllt. Aber bei komplizierteren Molekülen kann zu dieser Elektronenverschiebung eine Verschiebung von Atomen, Atomgruppen, Radikalen mit überschüssiger positiver oder negativer Ladung treten. DEBYE⁴⁾ hat früher schon hierauf aufmerksam gemacht, und es scheint nunmehr angebracht, abzuschätzen, welchen Einfluss diese Atomgruppenverschiebung auf die Molekularpolarisation hat, um gegebenenfalls die DEBYESche Formel durch ein Glied zu ergänzen, das dieser Verschiebung Rechnung trägt.

S. BOGUSLAWSKI⁵⁾ hat nachgewiesen, dass die Ladungsverschiebung innerhalb eines Moleküls unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes nur dann temperaturunabhängig ist, wenn jede einzelne Ladung quasielastisch an die Ruhelage gekettet ist. Zwar wird man der allgemeinen Schlussfolgerung von BOGUSLAWSKI, dass die Temperaturempfindlichkeit der Molekularpolarisation stets auf die anharmonische Bindung der Ladungen zurückzuführen ist, nicht mehr beipflichten. Aber es ist denkbar, dass gerade bei den hochmolekularen Verbindungen diese anharmonischen Bindungen eine Rolle spielen, indem an Stelle der Verschiebungselektronen Atomgruppen oder Radikale treten, die infolge ihrer grossen Masse eine kleine Eigen-

¹⁾ Dass diese Folgerung nicht haltbar ist, hat W. HÜCKEL kürzlich dargelegt (Z. physikal. Chem. (B) **2**, 451. 1929). ²⁾ A. SCHLEEDE und E. SCHNEIDER, Naturwiss. **15**, 970. 1927; Z. anorgan. u. allgem. Chem. **168**, 313. 1928; H. SEIFERT, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. **34**, 289. 1927; A. NEHMITS, Z. Kristallogr. **66**, 408. 1928. A. SCHLEEDE u. A. HETTICH, Z. anorg. u. allgem. Chem. **172**, 121. 1928. ³⁾ A. GERSTÄCKER, H. MÖLLER und A. REIS, Z. Kristallogr. **66**, 355. 1928; J. E. KNAGGS, Nature **121**, 616. 1928. ⁴⁾ P. DEBYE, in MARX, Handb. d. Radiol., Bd. 6, S. 614.

⁵⁾ S. BOGUSLAWSKI, Physikal. Ztschr. **15**, 283. 1914.

frequenz haben und daher eine Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation ergeben müssen.

Um die hier vorliegenden Verhältnisse leicht überblicken zu können, stellen wir unsere Betrachtung an einfachen Modellen an. Eine Verallgemeinerung ist möglich und liefert prinzipiell nichts Neues.

Stellen wir uns ein symmetrisch gebautes, stäbchenförmiges Molekül vor, das die Gestalt Fig. 1 haben möge. Zwei gleiche Atome bzw. Atomgruppen oder Radikale A und A' sind an ein in der Mitte

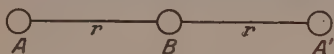


Fig. 1.

stehendes Atom (bzw. eine Atomgruppe) B gebunden und ihre Massenschwerpunkte befinden sich je im Abstand r von B . Die mit wachsender Länge r der Kette zunehmenden Beweglichkeiten von A und A' werden nach VAN 'T HOFF bei organischen Molekülen immer dann besonders gross sein, wenn die Kette z. B. aus aneinandergereihten CH_2 -Gruppen besteht, der Aufbau der Kette also durch einfache Kohlenstoffbindungen erfolgt (siehe Fig. 2).



Fig. 2.

Nun ist natürlich nicht gesagt, dass ein derartiges Molekül etwa im gasförmigen oder gelösten Zustand wirklich stäbchenförmig ist. Vielmehr ist anzunehmen, dass Knickungen in der Kette auftreten können. Im Mittel kann man sich aber eine grosse Anzahl von solchen geknickten Molekülen — hinsichtlich physikalischer Eigenschaften der Gesamtheit — ersetzt denken, durch die gleiche Anzahl zentrisch symmetrisch gebauter Moleküle. Man denke sich nun die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte in einem Moleküle, z. B. dem Molekül der Fig. 2 markiert und zwar sowohl für das Radikal B wie für jeden der beiden Substituenten $-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \dots \text{CH}_3$. Die Gruppen A und A' mögen je eine positive Ladung, B als negatives Radikal die doppelte negative Ladung tragen. Als ganzes ist das Molekül dann neutral und kann in elektrischer Beziehung als ein „Stäbchenquadrupol“ $(+ = +)$ vom Quadrupolmoment $2er^2$ angesehen werden. Das bedeutet natürlich eine weitgehende Spezi-

sierung unserer Vorstellung, die jedoch vor einer allgemeineren Darstellung den Vorzug der Anschaulichkeit besitzt¹⁾. Des weiteren muss noch eine Voraussetzung über die Kräfte gemacht werden, welche

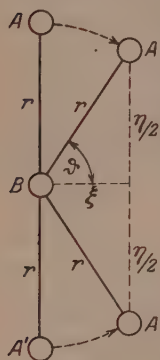


Fig. 3.

die Gruppen A und A' in die symmetrische Stellung zurücktreiben. Diese sollen nicht proportional dem Abstand sein wie bei der quasi elastischen Bindung (HOOKESES Gesetz), sondern es sollen allgemein bei nicht allzu kleinen Entfernungen ξ aus der symmetrischen Stellung die rücktreibende Kraft in der Form darstellbar sein:

$$a\xi + b\xi^2 + c\xi^3 + \dots \quad (1)$$

wo a, b, c Koeffizienten sind, welche die Stärke der Bindung an die Ruhelage messen. Ein einfaches Bild (Fig. 3) erhält man auf folgende Weise: Die Gruppen A und A' seien um die Beträge ξ aus der Ruhelage entfernt. Die Abstände AB und A'B sollen konstant gleich r bleiben. Ist die Wirkung von A und A'

durch COULOMBSche Abstossung gegeben, so ist das Potential der inneren Kraft, wenn η der Abstand AA' bei Verschiebung von A und A' aus der Ruhelage ist:

$$\Phi_i = \frac{e^2}{\eta}$$

oder mit

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{r \sqrt{1 - \frac{\xi^2}{r^2}}} = \frac{1}{r} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{r^2} + \frac{3}{8} \frac{\xi^4}{r^4} \right)$$

$$\Phi_i = \frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{r^2} + \frac{3}{8} \frac{\xi^4}{r^4} \right), \quad (2)$$

wenn wir $\sqrt{1 - \frac{\xi^2}{r^2}}$ in eine Potenzreihe entwickeln und mit dem dritten Gliede abbrechen. Bei dem zugrundegelegten Modell ist die rücktreibende Kraft

$$\frac{d\Phi_i}{d\xi} = \frac{e^2}{r^3} \xi + \frac{3e^2}{2r^5} \xi^3, \quad (3)$$

d. h. eine Kraft, die einen Spezialfall der Kraft (1) darstellt. Ein solches geknicktes Molekül besitzt ein elektrisches Moment von

¹⁾ In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse viel komplizierter, aber es scheint nicht ausgeschlossen, unsere Annahmen durch andere zu ersetzen, die in speziellen Fällen bessere Annäherungen an die Tatsachen ergeben.

Betrage $\mu = 2e\xi = 2er \cos \vartheta$, wenn A und A' je die Ladung $+e$ und B die Ladung $-2e$ tragen. Es lässt sich nun leicht beweisen, dass bei dem in Fig. 3 gezeichneten Molekül der Temperatureinfluss auf die durch ein Feld bewirkte Verschiebung des Teilchens A mit der Temperatur und der Länge des Armes r ansteigt, und dass ausserdem der Temperatureinfluss in einer Verminderung des elektrischen Momentes besteht. Dazu schreiben wir Gleichung (2) in der Form

$$\Phi_i = \frac{a}{2} \xi^2 + \frac{b}{4} \xi^4, \quad (4)$$

indem wir abkürzend setzen

$$\frac{a}{2} = \frac{e^2}{2r^3}; \quad b = \frac{3e^2}{2r^5} \quad (5)$$

und das konstante Glied $\frac{e^2}{r}$ als unwesentlich fortlassen. Die nachstehende Diskussion ist ganz analog den bekannten DEBYESchen Betrachtungen zur Zustandgleichung fester Körper¹⁾.

Wirkt auf das Molekül ein Feld E in der ξ -Richtung, so werden die Teilchen A und A' relativ zu B um x_0 in der ξ -Richtung verschoben. Das Potential ist dann

$$\Phi_{(E, x_0)} = -eEx_0 + \frac{a}{2} x_0^2 + \frac{b}{4} x_0^4, \quad (6)$$

und die Gleichgewichtslage x_0 ist gegeben durch

$$eE = \left[\frac{d\Phi_i}{dx} \right]_{x=x_0} = ax_0 + bx_0^3. \quad (7)$$

Erfährt das Teilchen A durch Temperaturbewegung aus dieser neuen Gleichgewichtslage x_0 noch die zusätzliche Verrückung Δx_0 , so ist das Potential in $x_0 + \Delta x_0$

$$\Phi_{(E, x_0 + \Delta x_0)} = -eE\Delta x_0 + \frac{a}{2} (x_0 + \Delta x_0)^2 + \frac{b}{4} (x_0 + \Delta x_0)^4 \quad (8)$$

oder, wenn man für eE den Wert aus (7) einsetzt:

$$\Phi_{(E, x_0 + \Delta x_0)} = \left(\frac{a}{2} x_0^2 + \frac{b}{4} x_0^4 \right) + \left(\frac{a}{2} + \frac{3}{2} bx_0^2 \right) \Delta x_0^2 + bx_0 \Delta x_0^3 + \frac{b}{4} \Delta x_0^4. \quad (9)$$

x_0 ist ein durch die Feldstärke E fest vorgegebener Wert, Δx_0 ist also als Variable zu betrachten. Die Diskussion der Gleichung (9)

¹⁾ Vgl. P. DEBYE, Zustandsgleichung und Quantenhypothese in „Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität“, Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen. IV. Leipzig 1913.

gründet sich darauf, dass man die Bewegung des Massenpunktes A in erster Näherung als harmonische Schwingung um x_0 ansehen kann. Das ist der Fall, wenn man die Glieder mit Δx_0^3 und Δx_0 vernachlässigt. Dann wird nämlich die Bindung an die Ruhelage x_0 durch die HOOKESCHE Kraft

$$p \Delta x_0 = 2 \left(\frac{a}{2} + \frac{3}{2} b x_0^2 \right) \Delta x_0 \quad (10)$$

gemessen und der Massenpunkt A von der Masse m führt die harmonische Schwingung

$$\Delta x_1 = C \cos \left(\sqrt{\frac{p}{m}} \cdot t - \varepsilon \right) \quad (11)$$

aus, wie man leicht durch Integration der Differentialgleichung

$$m \cdot \frac{d^2 \Delta x_0}{dt^2} + \frac{d\Phi_{(x_0 + \Delta x_0)}}{d\Delta x_0} = m \frac{d^2 \Delta x_0}{dt^2} + 2 \left(\frac{a}{2} + \frac{3}{2} b x_0^2 \right) \Delta x_0 = 0$$

findet. In zweiter Näherung berücksichtigen wir noch das Glied mit Δx_0^3 in Gleichung (9), indem wir die Lösung (11) in der rechten Seite der vervollständigten Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2 \Delta x_0}{dt^2} + p \Delta x_0 = -3 b x_0 \Delta x_0^2$$

einsetzen. Als zweite Näherungslösung findet man dann

$$\Delta x_0 = -\frac{3 b x_0}{2 p} C^2 + C \cos \left(\sqrt{\frac{p}{m}} t - \varepsilon \right) + \frac{3 b \Delta x_0}{6 p} \cos 2 \left(\sqrt{\frac{p}{m}} t - \varepsilon \right). \quad (12)$$

Aus ihr folgen alle oben angegebenen Behauptungen:

1. Die Temperaturbeeinflussung wächst mit der Temperatur. Die Gleichgewichtslage x_0 im Felde E ist nämlich nicht mehr Schwingungsmittelpunkt (wie bei 11), sondern es findet eine Verlagerung des Schwingungsmittelpunktes um

$$\overline{\Delta x} = -\frac{3 b x_0}{2 p} C^2 = -\frac{\frac{3}{2} b x_0}{a + 3 b x_0^2} \cdot C^2 \quad (13)$$

statt. Näherungsweise kann man die Schwingung als harmonisch ansehen, dann ist die Energie U der Schwingung

$$U = \frac{p}{2} C^2$$

und daher

$$\overline{\Delta x} = -\frac{3 b x_0}{p^2} \cdot U.$$

Die mittlere Energie der Schwingung ist — bei nicht zu tiefen Temperaturen — gleich $k \cdot T$, so dass folgt

$$\overline{\Delta x} = -\frac{3bx_0}{p^2} \cdot kT. \quad (13a)$$

2. Der Temperatureinfluss wächst mit der Länge r des Schwingungsarmes (vgl. Fig. 3). Aus (13a) folgt mit

$$p = a + 3bx_0^2,$$

wenn man für a und b die Bedeutungen aus (5) einsetzt

$$\overline{\Delta x} = \frac{-18x_0r^5}{e^2(2r^2 + 9x_0^2)^2} kT.$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite nimmt bei konstantem x_0 ungefähr proportional r zu.

3. Temperaturerhöhung bewirkt eine Verkleinerung des elektrischen Moments: Aus Fig. 3 folgt, dass bei einer Verschiebung von A und A' um x_0 das Molekül das Moment $2ex_0$ bekommt. Da der Temperatureinfluss eine Verlagerung Δx des Schwingungsmittelpunktes nach negativen x -Werten bewirkt, wird das Moment um $2e\overline{\Delta x}$ verkleinert.

Die Berechnung der Molekularpolarisation bei Annahme anharmonisch gebundener Oszillatoren ist schon von S. BOGUSLWASKI durchgeführt. Bei unserem speziellen Molekül (Fig. 3) ist in einem Feld, das in der ξ -Richtung wirkt und die Verschiebung ξ von A und A' hervorbringt, das Potential

$$\Phi_{(E,\xi)} = -2eE\xi + \frac{a}{2}\xi^2 + \frac{b}{4}\xi^4. \quad (14)$$

Wenn ϑ der Knickungswinkel ist, so gilt

$$\xi = r \cdot \cos \vartheta$$

also

$$\Phi_{(E,\vartheta)} = -2eEr \cos \vartheta + \frac{a}{2}r^2 \cos^2 \vartheta + \frac{b}{4}r^4 \cos^4 \vartheta. \quad (15)$$

Nach dem BOLTZMANN-MAXWELLSchen Prinzip ist dann die mittlere Verschiebung $\bar{\xi}$ in der Feldrichtung

$$\bar{\xi} = r \cdot \overline{\cos \vartheta} = \frac{\int_{\vartheta=0}^{\vartheta=2\pi} r \cos \vartheta e^{\frac{2eEr \cos \vartheta - \frac{a}{2}r^2 \cos^2 \vartheta - \frac{b}{4}r^4 \cos^4 \vartheta}{kT}} d(\cos \vartheta)}{\int_{\vartheta=0}^{\vartheta=2\pi} e^{\frac{2eEr \cos \vartheta - \frac{a}{2}r^2 \cos^2 \vartheta - \frac{b}{4}r^4 \cos^4 \vartheta}{kT}} d(\cos \vartheta)}.$$

Eine längere Rechnung ergibt

$$\bar{\xi} = \frac{2eE}{a} - \frac{6ebkE}{a^3}T - \frac{64e^3bE^3}{a^4}. \quad (16)$$

Die Feldstärke E ruft also das mittlere Moment

$$\bar{m} = \bar{\xi} 2e = \frac{4e^2}{a}E \left(1 - \frac{3b}{a^2}kT - \frac{32}{a^3}be^2E^2\right) \quad (17)$$

hervor. Zu dem mit E proportionalen Anteil tritt demnach noch ein Glied, das mit der dritten Potenz von E anwächst. Sieht man zunächst von diesem Summanden ab (siehe weiter unten), so beträgt das spezifische Moment der Volumeinheit, die Molekularpolarisation

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N \frac{4e^2}{a} \left(1 - \frac{3b}{a^2}kT\right), \quad (18)$$

wenn mit N die LOSCHMIDT'sche Zahl, ε die Dielektrizitätskonstante, M das Molekulargewicht und ϱ die Dichte der Substanz bezeichnet wird. Im Gegensatz zu der Formel von DEBYE für Moleküle mit natürlichem Dipolmoment ergeben also Moleküle der hier betrachteten Art eine schon von BOGUSLWASKI errechnete, der Temperatur proportionale Abnahme der Molekularpolarisation. Zur Abschätzung der Grössenordnungen der einzelnen Summanden im Ausdruck für P seien die Endformeln für den Spezialfall hingeschrieben, dass die Atomgruppen A und A' (vgl. Fig. 3) aufeinander lediglich COULOMBSche Kräfte ausüben. Dann ist

$$\bar{\xi} = \frac{r^3}{e}E - \frac{9r^4}{e^3}EkT - \frac{3}{2} \frac{r^7}{e^3}E^3.$$

Dem entspricht das Moment

$$\bar{m} = 2e\bar{\xi} = 2r^3E - \frac{18r^4}{e^2}EkT - \frac{3r^7}{e^2}E^3$$

und die Molekularpolarisation

$$P = \frac{4\pi}{3} N \left(2r^3 - \frac{18r^4}{e^2}kT - \frac{3r^7}{e^2}E^2\right). \quad (19)$$

Das erste Glied, $2r^3$, entspricht der Elektronenpolarisation bei DEBYE und ist von der Grössenordnung 10^{-24} cm^3 , das zweite Glied $\frac{18r^4}{e^2}kT$ ist mit $r = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $e = 4.77 \cdot 10^{-10} \text{ elektrost. Einh.}$, $k = 1.37 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$, $T = 300^\circ \text{ abs.}$ von der Grössenordnung 10^{-24} cm^3 , es wächst ausserdem beträchtlich mit r . Dagegen ist das letzte Glied $\frac{3r^7}{e^2}E^2$, wenn man für E Werte von der Grössenordnung 10^2 an-

nimmt, von der Grösse 10^{-30} cm^3 , kommt also praktisch nicht in Betracht.

Diese rohe Abschätzung lehrt, dass bei symmetrisch gebauten Molekülen mit leicht beweglichen Molekülgruppen natürliche Dipolmomente vorgetäuscht werden können, die in Wirklichkeit nicht vorhanden sind. Diese Momente entstehen erst durch die Wirkung des Messfeldes, sie werden induziert in dem Sinne, dass die ursprünglich — ohne Feld — in allen möglichen Knickungen vorkommenden, gleichmässig auf alle Lagen verteilten Moleküle im Feld so geordnet werden, dass die Zahl der Moleküle mit kleinerer potentieller Energie

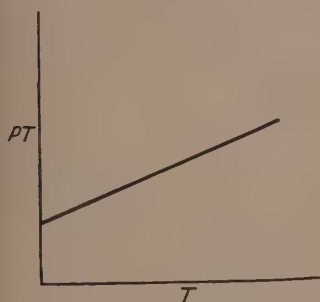


Fig. 4.

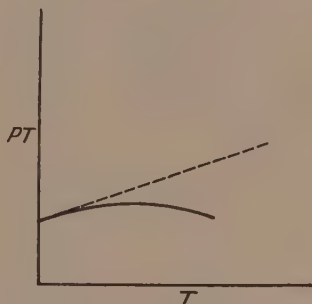


Fig. 5.

überwiegt. Die Entscheidung, ob ein natürliches Dipolmoment vorliegt oder ein induziertes, ist experimentell möglich, wenn man die Temperaturabhängigkeit untersucht. Trägt man nach DEBYE

$$PT = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma T + \frac{\mu^2}{3k} \right)$$

als Funktion von T auf (Fig. 4), so erhält man eine Gerade, deren Steigung gleich $\frac{4\pi}{3} N\gamma$ ist und deren Ordinate für $T=0$ den Wert $\frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3k}$ gibt. Dagegen ergibt die Gleichung (18) das Bild Fig. 5. Die Anfangsneigung (bei $T=0$) gibt wie bei DEBYE die Grösse des temperaturunabhängigen Anteils (Elektronenpolarisation), die Krümmung zeigt das Vorhandensein unsymmetrischer, „weicher“ Bindungen von Ladungen an¹⁾.

¹⁾ Die Fig. 5 gibt den Verlauf von PT für den allgemeinen Fall wieder, dass ausserdem noch ein natürliches Dipolmoment vorhanden ist. Ist dieses nicht vorhanden, so muss die Kurve durch den Koordinatenursprung gehen.

Die vorstehenden Überlegungen sind an einem stark idealisierten Modell angestellt um die obwaltenden Verhältnisse übersichtlich darstellen zu können. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, auch für kompliziertere Realfälle Effekte der hier betrachteten eine Rolle spielen. Das scheint vor allem möglich bei den eingewählten Verbindungen der $C\alpha_4$ -Gruppe. Es ist nämlich auffällig, dass der von EBERT und seinen Mitarbeitern gefundene Unterschied zwischen der Molekularpolarisation im festen Zustand (P_{fest}) und dem im gelösten Zustand (P) besonders gross ist bei langen Seitenketten mit polaren Gruppen. Ob diese Differenzen $P_0 = P - P_{\text{fest}}$ auf dem Vorhandensein natürlicher Dipolmomente oder dem grösseren leichten Beweglichkeit der Seitenketten herrührt, kann mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation entschieden werden. Solche Versuche haben wir in Angriff genommen.

Nachschrift bei der Korrektur. Während der Drucklegung der vorstehenden Mitteilung erschien eine Arbeit von A. EUCKEN und L. MEYER (Phys. Ztschr. 30, 397. 1929). In dieser Arbeit wird eine Berechnung molekularer Dipolmomente aus den Momenten der einzelnen Bindungen vorgenommen und darauf hingewiesen, dass sich auf Grund der freien Drehbarkeiten auch innerhalb sonst symmetrisch gebauten Moleküls ein bisher nicht beachteter Fall einer Molekularpolarisation, sog. Drehungspolarisation, ergebe, der das scheinbare Moment von $C\alpha_4$ -Verbindungen vortäuscht. (Vgl. hierzu unsere vorläufige Mitteilung, Z. phys. Chem. (B) 3, 479. 1929.)

Dielektrizitätskonstanten benzolischer Oxim- und Ketonen. Das Dipolmoment des Benzaldoxim-*O*-Methylesters, des Acetophenons und des Benzophenons.

Von

O. Hassel und E. Næshagen.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 5. 29.)

Die geringe Zunahme der DEK des Benzols durch Auflösen von Oximen, dass schon in kleinen Konzentrationen die Assoziation zur Vernichtung des Dipolmoments führt. Für den *O*-Ester des Antibenzaldoxims wird das Dipolmoment $36 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh. gefunden. Die Einführung von Phenol an Stelle des Benzyl erhöht das Dipolmoment der aliphatischen Ketone. Gefunden wurde für Aceton $2.72 \cdot 10^{-18}$, bei Acetophenon $2.97 \cdot 10^{-18}$ und bei Benzophenon $3.0 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Der ursprüngliche Zweck der Untersuchungen, von denen wir hier vorläufige Mitteilung geben möchten, war festzustellen, inwieweit die Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten benzolischer Lösungen von Oximen und Derivaten derselben geeignet sei, Beiträge zur Kenntnis der interessanten Isomerieverhältnisse dieser Substanzen zu liefern. Sind die Oxime selbst, soweit es bekannt ist¹⁾, in Benzollösung assoziiert, aber es schien uns von Interesse zu sein festzustellen, durch diese Assoziation, welche wohl sicher die Folge eines kräftigen Dipolmoments des einfachen Moleküls ist, ein kleiner Wert des scheinbaren Dipolmoments schon in verdünnten Lösungen vorgetäuscht wird. Dem Zwecke haben wir selbst reine Präparate der stabilen Modifikation des Benzaldoxims und des Acetoxims dargestellt und die Dielektrizitätskonstanten dessen Lösungen in reinstem Benzol ermittelt. Es zeigte sich, dass diese so wenig verschieden von derjenigen des Benzols sind, dass die Assoziation schon bei den kleinsten Konzentrationen zu einer weitgehenden Vernichtung des Dipolmoments führt. Der Versuch mit der unstabilen Modifikation des Benzaldoxims lieferte ein entsprechendes Ergebnis.

Von dem Äthylester (*O*-Ester) der stabilen Modifikation des Benzaldoxims ist bekannt²⁾, dass er, wie übrigens erwartet werden konnte, in benzolischer Lösung wenig assoziiert sein muss. Es ist

¹⁾ ERNST BECKMANN, Z. physikal. Chem. 2, 715. 1888. loc. cit.

²⁾ ERNST BECKMANN, loc. cit.

somit die Möglichkeit gegeben, die Untersuchungen, die an den Oximen selbst wegen zu starker Assoziation nicht gelingen, an deren Estern durchzuführen. Wir zogen es vor, mit dem Methylester des Benzaldoxims statt mit dem Äthylester zu arbeiten. Die Bestimmung des Dipolmoments wurde an diesem Ester durchgeführt, indem wir gleichzeitig kryoskopisch feststellten, dass die Assoziation auch bei diesem Ester gering sein muss. Die Darstellung so grosser Mengen der Ester, wie wir es für unsere Untersuchungen nötig hatten, ist kostspielig und in vielen Fällen ist die einwandfreie Reinheit der Präparate (es bildet sich z. B. oft neben überwiegenden Mengen von *O*-Ester kleine Mengen *N*-Ester) schwer zu kontrollieren. Wir haben die Untersuchungen der Oxime und ihrer Derivate deshalb vorläufig abgebrochen.

Die interessante, besonders von K. L. WOLF¹⁾ gefundene Tatsache, dass die aliphathischen Ketone alle dasselbe Dipolmoment von etwa $2.74 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh. besitzen, liess es wünschenswert erscheinen zu untersuchen, ob die Einführung von Phenylgruppen an Stelle von Alkyl eine Wirkung haben sollte. Zu diesem Zwecke wurden die benzolischen Lösungen von Aceton, Acetophenon und Benzophenon untersucht. Die Werte für Acetophenon und Benzophenon liegen merklich höher als derjenige des Acetons, der wiederum gut mit derjenigen früherer Beobachter²⁾ übereinstimmt. Wir haben kein Bedenken, die gefundene Erhöhung des Dipolmoments durch Einführung von Phenyl für eine reelle zu erklären.

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten geschah nach der „Schwebungsmethode“. Der Hauptkreis hatte die konstante Wellenlänge von rund 400 m und es wurde stets mit der zweiten harmonischen Schwingung gearbeitet. Das Einstellen auf Tonlosigkeit war hier so scharf, dass es an Stelle des Aufsuchens eines bestimmten akustischen Tons rechts und links des Minimums treten konnte. Der Flüssigkeitskondensator wurde immer mit 100 cm³ Flüssigkeit gefüllt und jedesmal die Stellung des vorher geeichten Messkondensators sowohl beim Füllen mit Benzol wie mit der Lösung notiert. Die Luftkapazität des Flüssigkeitskondensators betrug rund 100 cm, braucht aber nicht bekannt zu sein, indem der Messkondensator direkt auf diesen Kondensator mittels einer Reihe Flüssigkeiten, deren ϵ -Differenz gegen reines Benzol bei 18° der Arbeit K. HÖJENDAHL³⁾ entnommen waren, ge-

¹⁾ K. L. WOLF, Z. physikal. Chem. (B) 2, 39. 1929. ²⁾ J. KRCHMA und J. W. WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc. 49, 2408. 1927. ³⁾ K. HÖJENDAHL, Studies of Dipole-Moments. Diss. Copenhagen 1928.

leicht wurde. Die Apparatur ist in der Fig. 1 wiedergegeben, in der Fig. 2 die Eichkurve des Messkondensators. Es folgt aus dieser, dass einem Skalenteil am Messkondensator eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante von 0.00274 entspricht. Als Temperaturkoeffizient $\frac{d\varepsilon}{dt}$ wurde sowohl für reines Benzol wie für die Lösungen der Wert $\div 0.0015$ benutzt. Für reines Benzol wurde bei 18°C $\varepsilon = 2.241$ gesetzt.

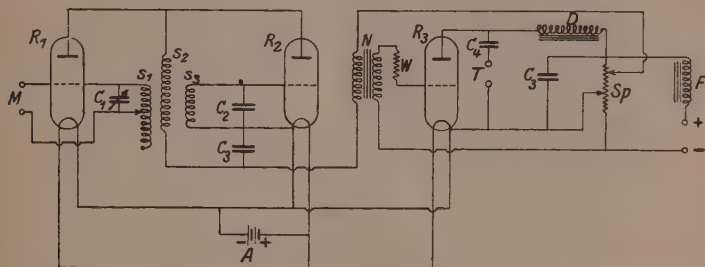


Fig. 1. Die Röhren R_1 und R_2 sind Telefunkenröhren RE 144, R_3 eine Niederfrequenzverstärkerröhre RE 124. R_1 oszilliert auf Welle 200 m, R_2 auf 400 m. Die Spule S_1 hat 20 und 25 Windungen, S_3 40 Windungen und die Reaktionsspule S_2 25 Windungen. Der Niederfrequenztransformator N überträgt den Schwebungston auf den Gitterkreis der Röhre R_3 ; der Widerstand W verhindert die Überführung der hochfrequenten Schwingungen auf diesen Kreis. Durch das Telephone T sollen nur niederfrequente Wechselströme gehen, es befindet sich deshalb im Anodenkreis von R_3 eine Drosselspule D und ein Blockkondensator C_4 (1 MF). Das Glühen der Kathoden geschieht mittels eines Akkumulators A . Als Hochspannungsquelle dient der Gleichstrom des städtischen Lichtnetzes (230 Volt). Um Störungen möglichst zu unterdrücken, ist der Hochspannungskreis mit einem Filter F und einem Blockkondensator C_5 (2 MF) versehen. Der Spannungsteiler Sp erteilt der Röhre R_3 negative Gitterspannung und etwas höhere Anodenspannung als den beiden anderen Röhren. Die Kapazitäten C_2 (500 cm) und C_3 (300 cm) werden während der Messungen nicht geändert. C_1 (bis 250 cm) gestattet das Variieren des Messbereichs. Bei M wird der geeichte Messkondensator und damit parallel der Flüssigkeitskondensator angeschlossen.

Um nicht gezwungen zu sein, immer die Dichte der betreffenden Lösungen zu bestimmen, haben wir uns der von K. HÖJENDAHL¹⁾ abgeleiteten Formel für die Summe der molekularen Orientierungs- und Atompolarisation:

$$P_{A+O} = \frac{1000}{c} (p - p' - \Delta p_E)$$

¹⁾ K. HÖJENDAHL, loc. cit.

bedient, wo c die Molarität der Lösung, $p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 2}$, p' der entsprechende Ausdruck für reines Benzol $= \frac{1.241}{4.241} = 0.2926$ und Δp_E der Unterschied des Ausdrucks $p_E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ (extrapoliert für ultrarotes Licht für die Lösung der Konzentration c bzw. für Benzol bedeutet. W

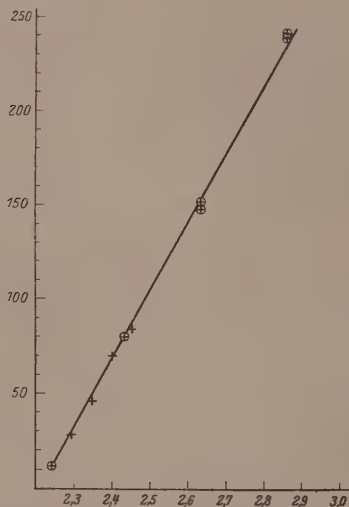


Fig. 2. Die mit einem Kreis versehenen Punkte dieser Eichkurve beziehen sich auf Chlorbenzol, und zwar von den Molaritäten 0, 0.6, 1.2 und 2.0 (bei den zwei letzteren Konzentrationen zwei Messungen). Die übrigen Punkte betreffen Messungen an p -Chlornitrobenzol in den Molaritäten 0.06, 0.12, 0.2 und 0.25. Alle Werte sind auf 18°C umgerechnet. Die Abszisse gibt die Dielektrizitätskonstante ε an, die Ordinate die Stellung des Messkondensators in Skalenteilen.

haben die Grenzwerte P_{A+0}^∞ für P_{A+0} für $c=0$ graphisch ermittelt und bei der Berechnung des Dipolmoments $P_A=0$ angenommen. Es gilt dann:

$$\mu = 1.273 \cdot 10^{-20} \cdot \sqrt{T \cdot P_{A+0}^\infty}.$$

Die Brechungsexponenten der Lösungen bzw. des Benzols wurden für die H_α -Linie und für die D -Linie mittels eines PULFRICH-Refraktometers einzeln ermittelt und die Differenz bei 18°C für ultrarotes

Licht extrapoliert. Ist der Wert dieser Differenz $\Delta n_{\text{extrapol}}$, so gilt:

$$\Delta p_E = \frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \Delta n_{\text{extrapol}}.$$

Es folgen nunmehr die Messresultate:

1. Anti-Benzaldoxim. Schmelzpunkt 35.0° C.

$c =$	0.1501	1.000	1.764
Skalenteildifferenz $=$	4.0	41.3	86.0
$\varepsilon =$	2.252	2.354	2.478

2. Acetoxim. Schmelzpunkt 60.0° C.

$c =$	0.1998	1.001	2.003
Skalenteildifferenz $=$	5.4	22.3	41.0
$\varepsilon =$	2.256	2.302	2.353

3. Anti-Benzaldoxim-*O*-Methylester. Siedepunkt 110° C bei 35 mm Druck.

c	Skalenteile- differenz	ε	p	$\Delta n_{\text{extrapol}}$	Δp_E	P_{A+O}
0.3917	15.0	2.282	0.2994	0	0	17.36
0.5877	20.7	2.298	0.3020	0.0018	0.0009	14.46
1.594	61.0	2.408	0.3194	0.0081	0.0040	14.30

$$P_{A+O}^{\infty} = 16.7. \quad \mu = 0.86 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostatische Einheit.}$$

4. Aceton. Siedepunkt 56.5° C.

c	Skalenteile- differenz	ε	p	$\Delta n_{\text{extrapol}}$	Δp_E	P_{A+O}
0.1494	52.5	2.385	0.3159	0.0013	0.0007	151.9
0.3630	129.2	2.595	0.3471	0.0037	0.0018	145.1
0.5196	184.5	2.747	0.3680	0.0053	0.0026	140.1

$$P_{A+O}^{\infty} = 156.8. \quad \mu = 2.72 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostatische Einheit.}$$

5. Acetophenon. Siedepunkt 201.0° C.

c	Skalenteile- differenz	ε	p	$\Delta n_{\text{extrapol}}$	Δp_E	P_{A+O}
0.1248	51.3	2.382	0.3154	0	0	182.7
0.3364	141.3	2.628	0.3518	0.0009	0.0004	174.8
0.5023	211.6	2.821	0.3777	0.0010	0.0005	168.4

$$P_{A+O}^{\infty} = 187.4. \quad \mu = 2.97 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostatische Einheit.}$$

6. Benzophenon. Schmelzpunkt 48·0° C.

c	Skalenteile- differenz	ε	p	$\Delta n_{\text{extrapol}}$	Δp_E	P_{A+O}
0.1546	68.8	2.430	0.3228	0.0025	0.0013	186.9
0.3670	178.1	2.729	0.3656	0.0067	0.0033	189.9
0.4375	206.2	2.806	0.3758	0.0079	0.0039	181.3
0.5118	239.5	2.897	0.3874	0.0092	0.0045	176.4

$$P_{A+O}^{\infty} = 208. \quad u = 3.13 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostatische Einheit.}$$

Herrn cand. R. NÆSHAGEN möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen für seine überaus wertvolle Hilfe beim Entwerfen und Zusammenbauen der benutzten Apparatur.

Oslo, Chemisches Laboratorium der Universität.

Mai 1929.

Die Dissoziationsarbeit von Sauerstoff.

Von

Gerhard Herzberg.

(Eingegangen am 6. 6. 29.)

Es wird gezeigt, dass der bisher angenommene Wert für die Dissoziationsarbeit von Sauerstoff um etwa 1 bis 2 Volt zu gross ist.

Die Methode der Bestimmung von Dissoziationsarbeiten aus Bandenkonvergenzen, die von FRANCK¹⁾ begründet und von BIRGE und SPONER²⁾ erweitert und zuerst auf eine grössere Zahl von Molekülen angewandt wurde, hat sich auch weiterhin als sehr fruchtbar erwiesen. Unter gewissen Umständen sind die danach berechneten Dissoziationsarbeiten unsicher, nämlich einmal, wenn die Lage der Konvergenzstelle durch eine weitgehende Extrapolation ermittelt ist und dann, wenn die Zuordnung der Molekülterme zu denen der gegebenen Atome noch nicht eindeutig durchgeführt ist.

Als Beispiel hierfür sind besonders wichtig Stickstoff und Sauerstoff, deren Dissoziationsarbeiten nach chemischen Methoden nicht bekannt sind. Zuerst hat sich bei N_2 gezeigt, dass der von BIRGE und SPONER angenommene Wert von etwa 11.5 Volt, den H. SPONER aus einer Hypothese über das Zustandekommen des Nachleuchtens von Stickstoff und durch lineare Extrapolation der Schwingungswerten des Grundzustandes erhalten hatte, nicht richtig sein kann, sondern auf etwa 9.3 Volt erniedrigt werden muss³⁾. Während sich er gezeigt hat, dass eine zu lange lineare Extrapolation einen wesentlich zu hohen Wert für D liefert, zeigt sich nun bei O_2 , dass man durch

¹⁾ J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. **23**, Teil 3. 1925. Z. physikal. Chem. **120**, 4. 1926. ²⁾ R. T. BIRGE und H. SPONER, Physical Review **28**, 259. 1926. E. GAVIOLA, Nature **122**, 313. 1928. G. HERZBERG, Nature **122**, 505. 1928. T. BIRGE und R. S. MULLIKEN, Nature **122**, 842. 1928. R. S. MULLIKEN, Physical Review **32**, 761. 1928. GAVIOLA hat aus dem Auftreten des Vorgangs $N_2 + 2Hg' \rightarrow 2Hg + 2N$ in einer Hg-Resonanzlampe geschlossen, dass $D_{N_2} < 9.8$ Volt ist. Da unter den benutzten Bedingungen nach GAVIOLAS eigenen Angaben die Konzentration der 3P_0 -Atome etwa 100mal so gross war wie die der 3P_1 -Atome, scheint es, dass die ersteren allein für den genannten Dreierstoss in Betracht kommen, und dass deshalb $D_{N_2} < 9.3$ Volt ist (BIRGE und MULLIKEN hatten 9.5 Volt angenommen). Andererseits kann der Wert für D_{N_2} nicht wesentlich kleiner sein (siehe zitierten Arbeiten). Man wird deshalb den Wert $D_{N_2} = 9.3$ Volt als sicher auf 0.2 Volt genau ansehen können.

eine falsche Annahme über die Zuordnung der Terme der getrennten Atome zu denen des Moleküls zu Fehlschlüssen über die Dissoziationsspannung von normalem O_2 gekommen ist.

In O_2 sind drei Elektronenterme bekannt, der Grundzustand $^3\Sigma$ und zwei angeregte Zustände $^1\Sigma$ und $^3\Sigma'$ ¹⁾. Der erstere ist der obere Zustand der atmosphärischen Sauerstoffbanden, der letztere der des LYMAN-RUNGE-Banden. BIRGE und SPONER (loc. cit.) haben angenommen, dass alle drei Zustände bei Steigerung der Schwingungsquanten zu normalen 3P -Sauerstoffatomen führen, nur mit verschiedenen j -Werten ($^3P_{2,1,0}$). Auf Grund der damals noch nicht bekannten quantenmechanischen Theorie von WIGNER und WITMER lässt sich jetzt leicht zeigen, dass diese Annahme nicht gleichzeitig für den oberen und unteren Zustand der LYMAN-RUNGE-Banden richtig sein kann, vorausgesetzt, dass es sich wirklich in beiden Fällen um $^3\Sigma$ -Zustände handelt, was jedoch nach MULLIKEN als sicher zu betrachten ist³⁾. Wegen des fehlenden Kernimpulses fallen nämlich in O_2 wie in He_2 die in den Kernen antisymmetrischen Rotationszustände ganz aus. Das bedeutet für Σ -Terme das Ausfallen der Rotationsterme mit ungeradem oder geradem l (in der Bezeichnungweise von WIGNER und WITMER) bzw. j_k (nach MULLIKEN, Gesamtdrehimpuls abgesehen vom Spin), je nachdem es sich um Σ_+ , Σ'_+ oder Σ_- , Σ'_- -Terme handelt. Die drei $^3\Sigma$ -Terme, die sich aus zwei normalen 3P -Sauerstoffatomen ergeben sind $^3\Sigma_+$, $^3\Sigma_-$, $^3\Sigma'_+$ und es fallen daher bei allen drei die Rotationszustände mit geradem l aus, während bei den je drei $^1\Sigma$ und $^5\Sigma$ -Termen die ungeraden ausfallen müssen, um der Antisymmetrieforderung des Pauliprinzipis zu genügen. In Übereinstimmung hiermit sind der $^3\Sigma$ -Grundzustand und der angeregte $^1\Sigma$ -Zustand¹⁾. Würde der obere $^3\Sigma$ -Zustand ebenfalls einer von den drei aus normalen Atomen sich ergebenden sein, so würde, wie beim Grundzustand die geradzahligten Rotationsniveaus fehlen. Man sieht sofort, dass bei einer Kombination mit dem Grundzustand sich dann jedenfalls kein normaler P - und R -Zweig ergeben könnte ($\Delta l = \pm 1$), wie sie tatsächlich beobachtet sind, sondern allenfalls

¹⁾ Vgl. R. S. MULLIKEN, Physical Review **32**, 880. 1928. ²⁾ E. WIGNER und E. E. WITMER, Z. Physik **51**, 859. 1928. ³⁾ Wenn es nämlich eine $\Sigma'-\Sigma$ oder eine $\Pi-\Pi$ -Kombination wäre, könnte nicht jede zweite Linie fehlen, wäre es aber eine $^1\Sigma-^3\Sigma$ oder $^5\Sigma-^3\Sigma$ -Kombination, so dürfte sie nur etwa die Intensität der atmosphärischen Sauerstoffbanden haben. Auch die Feinstruktur ist damit nicht verträglich.

wegen der Tripletttaufspaltung $j = l - l, l, l + 1$ ist, ein Q -Zweig und ein P - und R -Zweig mit $\Delta l = \pm 2$ (wo also die einzelnen Banden abgesehen von der Feinstruktur in der Nähe der Nulllinie den doppelten Abstand wie bei $\Delta l = \pm 1$ hätten). Nach WIGNER und TUMER (loc. cit.) ist aber auch eine solche Kombination streng verboten. Auch abgesehen von dieser letzteren Feststellung muss man um die beobachteten normalen P - und R -Zweige zu erklären zwingend annehmen, wie es schon OSSENBRÜCKEN¹⁾ getan hat, dass der obere $^3\Sigma$ -Zustand ebenso wie im $^1\Sigma$ -Zustand die ungeradzahligensationsniveaus fehlen. Unter den Molekülzuständen, die sich aus normalen Atomen ergeben, ist, wie gesagt, ein solcher $^3\Sigma$ -Zustand nicht. Er muss sich vielmehr aus einem normalen und einem angeregten Atom ergeben. In Frage kommt nur der untere, 1D der beiden metastabilen Singlettzustände 1D und 1S von Sauerstoff²⁾. Dann kann man in der Tat, wie man sich leicht überzeugt, unter anderem auch die Molekülzustände mit $l = 0, 2, 4, \dots$ ergeben. Darauf, dass die metastabilen Singlettzustände bei den Dissoziationsvorgängen des O_2 eine Rolle spielen können, hat vor einiger Zeit schon CARIO³⁾ hingewiesen. Nach BIRGE und SPONER haben nach freundlicher Mitteilung in privaten Diskussionen mehrfach den Gedanken erwogen, ob nicht doch entgegen ihrer ursprünglichen Annahme (loc. cit.) die Kongruenzstelle der LYMAN-RUNGE-Banden einer Dissoziation in ein normales 3P und ein angeregtes 1D -Atom entspricht, ohne jedoch zu einer Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten gelangen zu können. Nachdem durch das Obige eine Entscheidung zugunsten der zweiten Annahme möglich geworden ist, muss also jetzt die Dissoziationsspannung von normalem O_2 um die Anregungsspannung des metastabilen 1D -Niveaus kleiner als 7.0 Volt angenommen werden. Da die Grösse dieser Anregungsspannung lässt sich vorläufig nur schätzen, dass sie zwischen 1 und 2 Volt liegen muss⁴⁾, so dass die Dissoziationsspannung von O_2 zwischen 5 und 6 Volt liegt. Dieser neue Wert für D_{O_2} ist in Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel, dass sich bei linearer Extrapolation der Schwingungsquanten in allen Fällen immer eher ein zu hoher als zu niedriger Wert für D ergeben

1) W. OSSENBRÜCKEN, Z. Physik **49**, 167. 1928. 2) Alle übrigen Terme von O_2 liegen sehr viel höher. 3) G. CARIO, J. Frankl. Inst. **205**, 515. 1928. 4) G. CARIO, loc. cit. J. KAPLAN, Physical Review **33**, 638. 1929 und Proc. Nat. Acad. **14**, 882. 1918.

hat¹⁾. Für den Grundzustand ergibt sich so nämlich 6,5 Volt, für den $^1\Sigma$ -Zustand 6,1 Volt. Beide Werte sind wesentlich kleiner als 7,0 Volt und waren daher mit der bisherigen Annahme über D_{O_2} nicht gut vereinbar.

Es muss noch betont werden, dass die neue Deutung der Dissoziationsvorgänge in O_2 bzw. der neue Wert für D_{O_2} allein auf einigen fundamentalen Sätzen der quantenmechanischen Theorie der Molekülspektren beruht, die ihrerseits wieder aus der allgemeinen Quantenmechanik ohne weitere Zusatzannahmen abgeleitet sind und die sich schon in mancher Hinsicht bewährt haben.

Es ist klar, dass durch die beträchtliche Erniedrigung des Wertes für D_{O_2} sich auch die mit seiner Hilfe berechneten Dissoziationsarbeiten merklich ändern werden. Erwähnt sei hier nur, dass die auf diese Weise indirekt ermittelte Dissoziationsarbeit für CO etwa 10 Volt, die von NO 6,5 Volt wird. Diese Werte sind wieder erheblich kleiner als diejenigen, die sich durch lineare Extrapolation ergeben (11 bzw. 7 Volt) in Übereinstimmung mit der oben genannten Regel. Wir möchten die ersteren Werte für die richtigeren halten.

¹⁾ Siehe z. B. das obige Beispiel des N_2 , ferner N_2^+ , CN und andere (vgl. G. HERZBERG, Ann. Phys. 86, 189. 1928. Z. Physik 52, 815. 1929. W. HEITLER und G. HERZBERG, Z. Physik 53, 52. 1929).

Über das Dipolmoment des symmetrischen Trinitrobenzols.

Von

Adolf Parts.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 5. 29.)

Die Dielektrizitätskonstanten der Lösungen von symmetrischem Trinitrobenzol in Benzol werden mit der Schwebungsmethode bei einer Frequenz von etwa 10^6 zwischen 10° und 50° C gemessen und daraus die Gesamtpolarisation des symmetrischen Trinitrobenzols berechnet.

WILLIAMS und SCHWINGEL¹⁾ haben für das Dipolmoment des symmetrischen Trinitrobenzols den Wert $\mu = 1.08 \cdot 10^{-8}$ gefunden. Sie haben die Gesamtpolarisation von Trinitrobenzol aus den Messungen der Dielektrizitätskonstanten von verdünnten Trinitrobenzollösungen in Benzol bestimmt; nach Abziehen der aus optischen Daten berechneten Elektronenpolarisation erhielt man dann die Dipolpolarisation (einschliesslich der geringen Atompolarisation), und daraus wurde der oben genannte Wert für das Dipolmoment berechnet. Da eine Reihe anderer symmetrischer Benzoltriderivate kein nennenswertes Dipolmoment besitzen, hat WILLIAMS²⁾ in einer späteren Arbeit die Messungen an Trinitrobenzol wiederholt und so $\mu = 0.8 \cdot 10^{-18}$ gefunden. Weil auch dieser Wert zu gross zu sein scheint, habe ich die folgenden Messungen bei verschiedenen Temperaturen unternommen.

Ich benutzte bei der Arbeit zwei möglichst symmetrisch gebaute Schwingungskreise, von denen der eine die Versuchs- und Messkondensatoren enthält. Ihre Anordnung ist in der Fig. 1 (S. 228) gegeben.

Die Anodenspannung für die Röhren (Telefunken RE 134) wurde dem städtischen Gleichstromnetz — 220 Volt — entnommen und mit Hilfe von den in der Figur nicht gezeichneten Rheostaten und Voltmeter auf 200 Volt gehalten. Sie wurde den Röhren über zwei Drosselspulen Dr_1 und Dr_2 von je 4000 Drahtwindungen mit einer Selbstinduktion von mindestens 30 Henry, und drei Blockkondensatoren Bl_1 , Bl_2 und Bl_3 von der Kapazität $4 \mu F$, $4 \mu F$ und $10 \mu F$ zugeführt. Sonst benutzte ich die bekannte Transformatorschaltung mit der Zuführung der Anodenspannung in Parallelschaltung. Demgemäss bedeutet Dr_3

¹⁾ J. W. WILLIAMS und C. H. SCHWINGEL, J. Amer. Chem. Soc. 50, 362. 1928.

²⁾ J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. 29, 683. 1928.

eine Drosselspule von 100 Drahtwindungen, um die Schwingungen von dem Anodenkreis und Bl_4 einen Blockkondensator mit der Kapazität $0.1 \mu\text{F}$, um die Anodenspannung von dem Schwingungskreis

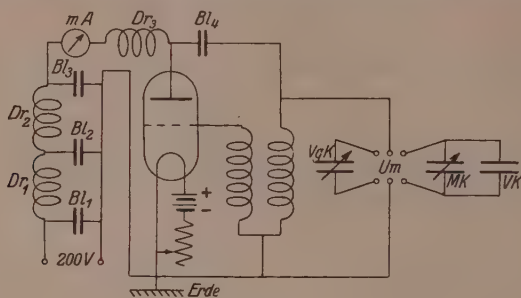


Fig. 1.

fernzuhalten. mA ist ein Milliampereometer zur Messung des Anodenstroms, VK ist der Versuchskondensator und MK der Präzisionsmesskondensator nach WULF, VgK ist ein Vergleichskondensator und Um ein guter Umschalter, der dazu dient, entweder den Vergleichskondensator oder den Messkondensator samt dem Versuchskondensator in den Schwingungskreis einzuschalten.

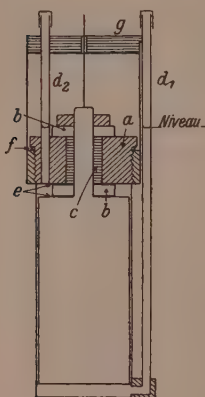


Fig. 2.

Die beiden letztgenannten Kondensatoren befinden sich ausserhalb der geerdeten Metallhülle, die die Schwingungsapparatur umhüllt. Die äusseren Belege beider Kondensatoren dienen — da auch sie geerdet sind — zum elektrostatischen Schutz, wodurch die Arbeit mit der Apparatur sehr bequem wird. Der Schwebungston wird mit einer Dreifachröhre nach ARDENNE verstärkt und dem Lautsprecher zugeführt, mit dessen Hilfe er auf einen mit 256 Schwingungen schwebenden Kammerton abgeglichen wird. Die Schwingungskreise arbeiten, wenn nur für die Konstanzhaltung der Anodenspannung gesorgt wird, sehr präzise.

Der benutzte Versuchskondensator ist in Fig. 2 abgebildet. Er ist dem Kondensator von LAUTSCH¹⁾ nachgebildet, braucht aber bei einer Leerkapazität von etwa 120 cm^3 nur 12 cm^3 Flüssigkeit. Die äussere geerdete Belegung wird von einem innen vergoldeten Messing-

¹⁾ W. LAUTSCH, Z. physikal. Chem. (B) 1, 115. 1928.

zylinder — innerer Durchmesser 3·5 cm, Höhe 7·8 cm — gebildet. Ebenso bildet die innere Belegung ein vergoldeter Messingzylinder, dessen äusserer Durchmesser um 1·5 mm kleiner ist, als der innere des anderen Zylinders. Er wird mit einer Schraubenmutter *a* — von dieser durch Glasscheiben *b* und Hartgummi *c* isoliert — in den äusseren Zylinder festgeschraubt. Die Flüssigkeit wird mit Hilfe des Rohres *d*₁ eingefüllt, bis zum in der Zeichnung vermerkten Niveau. Als Dichtungen dienen zwei Hartpapierscheiben *e* und ein dünner Bleiring *f*. Die beiden Röhren sind mit Metallverschlusskappen versehen, um das Verdunsten der Flüssigkeit zu vermeiden. *g* ist ein festsitzender Hartgummi-Deckel, durch welchen die Zuführung des Verbindungsdrahtes zur inneren Kondensatorbelegung geschieht.

Der Versuchskondensator befindet sich in einem mit Paraffinöl gefüllten, elektrisch geheiztem Thermostaten. Der Sitz des Kondensators im Thermostaten ist ein ganz bestimmter, ebenso sind die Zuleitungen zum Versuchskondensator fest verschraubt, wodurch das Herausnehmen, Wiedereinsetzen, Füllen und Leeren des Versuchskondensators keine merkbaren Veränderungen in der Kapazität des ganzen Systems hervorruft.

Die Arbeit ging dementsprechend folgendermassen vonstatten: Der mit Benzol gefüllte Versuchskondensator wurde in den Schwingungskreis eingesetzt und die beiden Schwingungskreise bei der niedrigsten zur Messung gelangten Temperatur auf den Kammerton abgestimmt. Im Verlauf von 5 Minuten erfolgten drei Ablesungen des Messkondensators. Inzwischen wurde mit Hilfe des Umschalters *Um* der Vergleichskondensator *VgK* eingeschaltet und ebenfalls auf den Kammerton abgestimmt. Während einer Versuchsreihe blieb dieser Kondensator dann unberührt. Nach den drei Ablesungen des Messkondensators wurde der Vergleichskondensator wieder eingeschaltet, während die beiden Schwingungskreise weiter schwingen. Der Versuchskondensator wurde inzwischen aus dem Kreis entfernt, entleert, durch Durchsaugen von trockener Luft getrocknet und mit Trinitrobenzollösung gefüllt wieder in den Kreis eingesetzt. Hat sich während dieser Operation der Schwebungston beider jetzt schwingenden Kreise von dem Kammerton entfernt, so wird das durch einen im zweiten Schwingungskreis befindlichen Feinkondensator zunichte gemacht. Danach wird der Versuchskondensator samt dem Messkondensator eingeschaltet und mit Hilfe des Messkondensators auf den Kammerton gebracht. Während einer Zeitspanne von 5 Minuten wurden wieder

drei intermittierende Ablesungen gemacht, dann die Temperatur im Thermostaten um 10° erhöht, 10 Minuten gewartet und die Messungen ausgeführt. Gelangte man auf diese Weise bis zu 50°C , so wurde bei derselben Füllung des Versuchskondensators die Temperatur stufenweise um je 10° auf die anfängliche Temperatur erniedrigt und dabei die Messungen wiederholt. Schliesslich wurde die Temperatur nochmals gleich auf 50°C erhöht, worauf die Messungen fortgesetzt wurden. Man bekommt auf diese Weise zwei Reihen von Messungsergebnissen.

Dann wurde der Versuchskondensator aus dem Schwingungskreis entfernt, entleert, mit Benzol gut gespült, mit Benzol gefüllt in den Schwingungskreis eingesetzt und bei der Anfangstemperatur der Versuchsreihe die Ablesungen des Messkondensators wiederholt.

Um von den einzelnen Kondensatorablesungen und der Reproduzierbarkeit der Versuche ein Bild zu erhalten, gebe ich hier einige Ablesungen.

War der Kondensator mit Trinitrobenzol gefüllt, hatte ich bei 30.0°C Messkondensatorablesungen 12.89, 12.83, 12.83 — im Mittel 12.85 —, und nachdem die Temperatur stufenweise auf 50.0°C erhöht und dann wieder auf 30.0°C gebracht worden war — 12.86, 12.79, 12.82 — im Mittel 12.82.

Bei der Benzolfüllung des Versuchskondensators waren die entsprechenden Zahlen vor dem Füllen mit Trinitrobenzollösung 18.91, 18.92, 18.92 — im Mittel 18.92; sie betrugen nach dem Füllen 18.91, 18.88, 18.92 — im Mittel 18.90.

Einer Änderung der Kondensatorablesung um 0.01 entspricht eine Kapazitätsänderung um 0.005 cm^3 . Die Kapazität des Versuchskondensators war dabei etwa 275 cm^3 . Also erlaubt die Messgenauigkeit wohl die vierte Dezimale der Dielektrizitätskonstante anzugeben.

Das zu Messzwecken benutzte Benzol war ein Schering-Kahlbaumsches Präparat „zur Analyse“. Ich trocknete es durch Kochen unter Rückflusskühlung mit Phosphorpentoxyd und fraktionierte danach. Der zwischen 80.10° bis 80.15° übergegangene Teil wurde benutzt.

Das symmetrische Trinitrobenzol bereitete ich aus Trinitrotoluol nach CLARKE und HARTMAN¹⁾. Zur Reinigung kristallisierte ich es viermal aus Alkohol, zweimal mit Kohlezusatz. Das Präparat schmilzt schon nach der ersten Kristallisation bei 121° bis 122°C .

¹⁾ H. T. CLARKE und W. W. HARTMAN, Organic Syntheses, Vol. II, S. 93. New York 1922.

Die Kapazität des Versuchskondensators berechnete ich bei 20.0°C aus der Leerkapazität und der Kapazität mit Benzolfüllung zu 121.1 cm^3 . Für die Dielektrizitätskonstante des Benzols bei 20.0°C wurde aus den Messungsergebnissen TURNERS¹⁾, WILLIAMS und KRCHMAS²⁾, GRÜTZMACHERS³⁾ und SMYTH, MORGAN und BOYCES⁴⁾ der Wert 2.286_0 genommen.

Auf diese Zahl bezogen gelten auch alle von mir gemessenen Werte.

Wie die Versuche zeigten, steigt die Kapazität des benutzten Versuchskondensators linear mit der Temperatur um 0.179 cm^3 pro 10.0°C . Dadurch bedingte Korrekturen werden bei der Berechnung von Dielektrizitätskonstanten berücksichtigt.

Die Dichten der Lösungen wurden mit einem Flaschenpyknometer unabhängig voneinander zweimal bestimmt.

Die Tabelle enthält die Versuchsergebnisse. In der ersten Spalte ist unter M.-B. der Molenbruch des gelösten symmetrischen Trinitrobenzols angegeben, in der zweiten unter t die Temperatur, in der dritten unter d_4^t , der aus zwei Bestimmungen resultierende, nie mehr als um 0.00010 differenzierende Mittelwert der Dichte, in der vierten unter ε die zwei voneinander unabhängig bestimmten Werte der Dielektrizitätskonstante unter Zugrundelegung des Wertes 2.286_0 für Benzol bei 20.0°C und dem daraus genommenen Mittelwert, in der fünften unter P_{12} die Polarisierung der Lösung, und in der sechsten unter P_2 die Polarisierung des gelösten symmetrischen Trinitrobenzols.

Die Tabelle gibt für zwei Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante die maximale Abweichung voneinander um 0.0005 . Wenn man annimmt, dass die Dielektrizitätskonstante in bezug auf den Wert des Benzols bei 20.0°C auf ± 0.0005 genau und die Dichten der Lösungen auf ± 0.0001 genau bestimmt sind, so ist die Genauigkeit der Polarisierung $P_{12} \pm 0.01$. So ist denn wohl der Schluss berechtigt, dass innerhalb der Fehlergrenzen sowohl die Polarisierung des reinen Lösungsmittels, als auch die der Lösungen im untersuchten Temperaturintervall von der Temperatur unabhängig ist. Beachtet man den Umstand, dass der Fehler von ± 0.01 in der Polarisierung der Lösung einen Fehler von ± 0.26 bis ± 1.0 in der Polarisierung des gelösten symmetrischen Trinitrobenzols bedingt, so liegt die An-

¹⁾ B. B. TURNER, Z. physikal. Chem. **35**, 385. 1900. ²⁾ J. W. WILLIAMS und I. J. KRCHMA, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1888. 1926. ³⁾ M. GRÜTZMACHER, Z. Physik **28**, 342. 1924. ⁴⁾ C. P. SMYTH, S. O. MORGAN und J. C. BOYCE, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1536. 1928.

M.-B.	<i>t</i>	$d_{4^{\circ}}^t$	ϵ	P_{12}	P_2
0.0000	10.0	0.8895	$\left. \begin{matrix} 2.307_9 \\ 2.307_5 \end{matrix} \right\} 2.307_4$	26.64	
—	20.0	0.8790	$\left. \begin{matrix} 2.286_0 \\ 2.286_0 \end{matrix} \right\} 2.286_0$	26.64	
—	30.0	0.8684	$\left. \begin{matrix} 2.264_5 \\ 2.264_5 \end{matrix} \right\} 2.264_5$	26.65	
—	40.0	0.8576	$\left. \begin{matrix} 2.242_6 \\ 2.242_5 \end{matrix} \right\} 2.242_6$	26.65	
—	50.0	0.8467	$\left. \begin{matrix} 2.219_7 \\ 2.220_0 \end{matrix} \right\} 2.219_9$	26.65	
0.00956	10.0	0.8997	$\left. \begin{matrix} 2.316_9 \\ 2.317_1 \end{matrix} \right\} 2.317_0$	26.90	53.4
—	20.0	0.8896	$\left. \begin{matrix} 2.295_4 \\ 2.295_3 \end{matrix} \right\} 2.295_6$	26.90	53.4
—	30.0	0.8792	$\left. \begin{matrix} 2.273_8 \\ 2.274_3 \end{matrix} \right\} 2.274_1$	26.90	53.4
—	40.0	0.8688	$\left. \begin{matrix} 2.252_5 \\ 2.252_6 \end{matrix} \right\} 2.252_6$	26.90	53.4
—	50.0	0.8581	$\left. \begin{matrix} 2.230_6 \\ 2.230_4 \end{matrix} \right\} 2.230_5$	26.89	52.3
0.0176	20.0	0.8985	$\left. \begin{matrix} 2.304_7 \\ 2.304_4 \end{matrix} \right\} 2.304_6$	27.13	53.9
—	30.0	0.8878	$\left. \begin{matrix} 2.282_3 \\ 2.282_3 \end{matrix} \right\} 2.282_3$	27.13	53.9
—	40.0	0.8770	$\left. \begin{matrix} 2.261_5 \\ 2.261_1 \end{matrix} \right\} 2.261_3$	27.15	55.0
—	50.0	0.8661	$\left. \begin{matrix} 2.239_6 \\ 2.239_6 \end{matrix} \right\} 2.239_6$	27.15	55.0
0.0256	30.0	0.8963	$\left. \begin{matrix} 2.290_3 \\ 2.290_9 \end{matrix} \right\} 2.290_9$	27.36	54.3
—	40.0	0.8855	$\left. \begin{matrix} 2.269_6 \\ 2.269_4 \end{matrix} \right\} 2.269_5$	27.37	54.7
—	50.0	0.8746	$\left. \begin{matrix} 2.247_6 \\ 2.247_5 \end{matrix} \right\} 2.247_5$	27.37	54.7
0.0322	40.0	0.8925	$\left. \begin{matrix} 2.275_5 \\ 2.275_5 \end{matrix} \right\} 2.275_5$	27.54	53.7
—	50.0	0.8815	$\left. \begin{matrix} 2.253_3 \\ 2.253_3 \end{matrix} \right\} 2.253_7$	27.55	54.0
0.0389	50.0	0.8902	$\left. \begin{matrix} 2.261_9 \\ 2.261_9 \end{matrix} \right\} 2.261_9$	27.71	54.0

nahme nahe, dass die Polarisation des symmetrischen Trinitrobenzols auch von der Konzentration nicht abhängt.

WILLIAMS und SCHWINGEL haben bei 25° C bis zum Molenbruch 0.0197 an Trinitrobenzol die Polarisation bestimmt. Sie haben gefunden, dass mit steigender Konzentration der Trinitrobenzollösung auch die Polarisation des gelösten symmetrischen Trinitrobenzols stieg, was sonst bei Substanzen, die ein Dipolmoment tragen, im allgemeinen nicht der Fall ist. Für eine unendlich verdünnte Lösung

extrapolieren sie für die Polarisation den Wert 64·6. Bei einem Molenbruchgehalt von 0·00956 und 0·0176 ist nach ihren Angaben die Polarisation entsprechend 69·3 und 76·0. Nach meinen Messungen kommt aber dem symmetrischen Trinitrobenzol eine kleinere Gesamtpolarisation von der Grösse 54 zu. Dieser Wert stimmt mit dem von WILLIAMS in seiner zweiten Arbeit gegebenen 55 gut überein, obgleich WILLIAMS in dieser letzten Arbeit keine näheren Angaben über seine Messungsergebnisse gibt.

Da die von der Temperatur bedingte Veränderung der Gesamtpolarisation im untersuchten Temperaturintervall in die Fehlergrenzen meiner Bestimmungen fällt, kann man diese Methode zur Berechnung des Dipolmoments von symmetrischem Trinitrobenzol nicht anwenden. Aus der Atomrefraktion bekommt man nach WILLIAMS für die Elektronenpolarisation den Wert 40, derselbe Wert folgt auch aus optischen Bestimmungen, die ich gemacht habe. Für die Atom- und Dipolpolarisation bleibt also 14 übrig. Da die Grösse der Atompolarisation unbekannt ist, bleibt es auch der Wert für Dipolpolarisation, und deshalb bleibt auch das Dipolmoment unbestimmt. Es berechnet sich aus dem gemessenen Wert 14, der Wert für das Dipolmoment zu $0·8 \cdot 10^{-18}$ in dem Falle, wenn die Atompolarisation gleich Null ist.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Dielektrizitätskonstanten der Lösungen symmetrischen Trinitrobenzols in Benzol mit einer Schwebungsapparatur bis auf einige Einheiten der vierten Dezimale genau bestimmt. Die Gesamtpolarisation des symmetrischen Trinitrobenzols ergab sich zu 54. Sie ist bis zu einem Molenbruchgehalt von 0·0389 an symmetrischem Trinitrobenzol von der Konzentration unabhängig. Ebenso ist sie von der Temperatur zwischen 10° und 50° C unabhängig. Da aus optischen Daten für die Elektronenpolarisation der Wert 40 folgt, bleibt für die Atom- und Dipolpolarisation 14 übrig. Nur für den Fall fehlender Atompolarisation bekommt man für das Dipolmoment die Grösse $\mu = 0·8 \cdot 10^{-18}$.

Die vorliegenden Messungen wurden im März 1929 im Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Tartu ausgeführt. Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. PARIS, spreche ich hier meinen herzlichen Dank aus, da durch sein freundliches Entgegenkommen die Arbeit ausgeführt werden konnte.

Tartu (Dorpat), Estland, Physikal.-Chem. Laborat. d. Universität.

Vorläufige Mitteilung.

Absorption der Carboxylgruppe im kurzwelligen Ultraviolett.

Von

H. Ley und B. Arends.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 6. 29.)

Essigsäure besitzt im kurzwelligen Ultraviolett ein deutliches Absorptionsband bei $204\text{ m}\mu$, das wahrscheinlich der Carbonylgruppe zuzuordnen ist, ein zweites, wesentlich intensiveres Band ist bei kürzeren Wellen zu erwarten; das gleiche Maximum zeigen die Ester der Essigsäure. Das Spektrum des heteropolaren Natriumacetats unterscheidet sich wesentlich von dem der Säure; ob dieser Unterschied auf eine durchgreifende Änderung des Chromophors zurückzuführen ist, müssen weitere Messungen zeigen.

Die bisherigen Absorptionsmessungen an aliphatischen Monocarbonsäuren¹⁾ haben übereinstimmend ergeben, dass zwischen Säure und Salz ein Unterschied in dem Sinne besteht, dass für grössere Wellen als etwa $230\text{ m}\mu$ das Alkalisalz $R \cdot \text{CO}_2\text{Na}$ bzw. das Ion $R \cdot \text{CO}_2'$ durchlässiger ist als die Säure. Der Verlauf der Absorptionskurven für Säure und Ester ergab keine eindeutigen Beziehungen; meist absorbiert das Ester stärker als die Säure, in einigen Fällen ist das Umgekehrte beobachtet. Auch ein Überschneiden der Absorptionskurven für Säure und Ester findet statt, z. B. bei Essigsäure und Methylacetat in wässriger Lösung²⁾.

Aus den bisherigen Messungen geht jedenfalls nicht hervor, ob durch Salzbildung eine wesentliche Veränderung des der Säure zugrunde liegenden Chromophors stattfindet³⁾. Diese sehr unklaren Verhältnisse liessen es wünschenswert erscheinen, die Messungen auf das Gebiet unterhalb $220\text{ m}\mu$ auszudehnen. Über die bei Essigsäure und einfachen Derivaten mit einer Flussspatoptik erhaltenen Resultate soll kurz berichtet werden.

1. Aus Gründen experimenteller Einfachheit wurden zunächst wässrige Lösungen sowie homogene Substanzen gemessen. Der spezielle Einfluss der Lösungsmittel soll später untersucht werden.

¹⁾ Literatur siehe bei V. HENRI, Photochimie, S. 90. ²⁾ H. LEY und H. HÜNECKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 510. 1926. ³⁾ Siehe auch G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **1928**, S. 497.

Die Lösung der Essigsäure ergab ein ausgesprochenes Band¹⁾ bei $\lambda = 204 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 1.60$) (siehe Figur).

Nach HENRI weist die Kurve bei $\lambda = 207 \text{ m}\mu$ lediglich einen Wendepunkt auf. Unterhalb $\lambda = 1900 \text{ m}\mu$ steigt die Kurve wieder an. Ob das bei wesentlich kürzeren Wellen (etwa $147 \text{ m}\mu$) von HENRI auf Grund der Beziehung zwischen den ultraroten und ultravioletten Absorptionsbanden vermutete zweite Band tatsächlich existiert, lässt sich vorläufig nicht entscheiden.

2. Mit den obigen Daten wurde die Molarextinktion der homogenen Essigsäure, die in äusserst dünnen Schichten untersucht wurde, verglichen. Der Verlauf der Kurve ist dem der Säure in Lösung ähnlich. Das Maximum scheint schwach nach längeren Wellen verschoben zu sein, sicher ist eine starke Verbreiterung des Bandes nach beiden Seiten eingetreten.

3. Die Kurve des Essigsäureäthylesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ in wässriger Lösung zeigt ebenfalls das Band in der Nähe von $\lambda = 204 \text{ m}\mu$, wahrscheinlich schwach nach längeren Wellen verschoben und weniger deutlich entwickelt als bei der Säure. Der Anstieg der Kurve nach kurzen Wellen konnte bis etwa $185 \text{ m}\mu$ beobachtet werden.

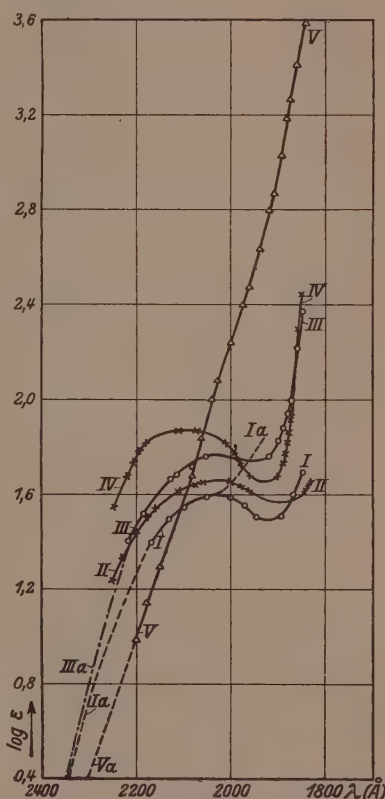


Fig. 1.

- I ○○○ Essigsäure in Wasser.
- Ia ---- Werte nach HENRI.
- II ××× Essigsäure homogen.
- III ○○○ Essigsäureäthylester in Wasser.
- IIIa ---- Werte von HÜNECKE.
- IV ××× Essigsäureäthylester homogen.
- V △△△ Natriumacetat in Wasser.
- Va ---- Werte nach HENRI.

¹⁾ Die Kreise bzw. Kreuze in den Figuren bedeuten direkt erhaltene Messpunkte.

4. Charakteristisch ist die beträchtliche Vertiefung des Bandes im homogenen Ester, bei dem die Wellenlänge des Maximums erheblich bis $\lambda = 209 \text{ m}\mu$ nach Rot verschoben ist.

Eine Deutung dieser Unterschiede zwischen den Absorptionskurven der Säure und des Esters in den verschiedenen Zuständen soll hier nicht gegeben, sondern bis zum Abschluss weiterer Messungen verschoben werden. Man wird zu beachten haben, dass die homogene Säure stark assoziiert ist. In der wässrigen Lösung wird man die Hydratation der Carboxylgruppe bzw. die Wirkung der Wasserdipole auf den Chromophor zu berücksichtigen haben. Hier werden Messungen in Hexanlösung weitere Aufschlüsse geben können.

Das bei $204 \text{ m}\mu$ liegende Band der Essigsäure gehört wahrscheinlich einem modifizierten Carbonylchromophor an: Nach SCHEIBE¹⁾ liegt die Absorption der Carbonylgruppe des Acetons je nach dem Medium zwischen 279 (Hexan) und $264.5 \text{ m}\mu$ (H_2O). Der gleiche Lösungsmiteleinfluss wurde bei den Carbonsäureestern im langwelligen Ast der Absorptionskurve beobachtet²⁾. Die starke Verschiebung des Absorptionsmaximums der CO -Gruppe im Carboxyl dürfte der direkten Verknüpfung des Chromophors mit der auxochromen Hydroxylgruppe zuzuschreiben sein.

5. Sehr auffällig ist der Verlauf der Absorptionskurve des Natriumsalzes. Oberhalb $210 \text{ m}\mu$ bleiben die ε -Werte hinter denen der Säure zurück, was in Übereinstimmung mit allen früheren Beobachtungen ist. Bei $\lambda = 204 \text{ m}\mu$ ist keine Andeutung eines Bandes vorhanden, vielmehr steigt die Kurve bis etwa $185 \text{ m}\mu$ kontinuierlich an. Unterhalb $182 \text{ m}\mu$ macht sich die Eigenabsorption des Wassers selbst in dünnen Schichten schon stark bemerklich. Hier sollen Versuche mit Kristallplatten von Natriumacetat angestellt werden, um das bei kurzen Wellen zu erwartende Band zu erhalten. Auch sollen die Messungen auf Acetate schwach elektropositiver, im kurzwelligen Ultraviolett wenig absorbierender Metalle ausgedehnt werden.

Als wichtigstes Resultat ist somit festzustellen, dass zwischen Säure und Salz ein wesentlicher Unterschied in der Absorption besteht; ob dieser auf eine prinzipielle Änderung im Chromophor hindeutet, die mit der elektrolytischen Dissoziation der schwachen Säure ursächlich zusammenhängt, müssen weitere Messungen entscheiden.

¹⁾ G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 586. 1925.
H. HÜNECKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 510. 1926.

²⁾ H. LEY und

Die Diskussion darüber, wie weit dieser Unterschied durch die bisherigen Koordinations- oder Elektronenformeln darstellbar ist, soll erst nach weiteren Messungen erörtert werden.

6. Die Messungen wurden mit einem Spektrographen mit Flusspatoptik von LEISS¹⁾ ausgeführt. Die gesamte Optik (Prisma, Collimator- und Kassettenlinse, sowie die photographische Vorrichtung befinden sich an dem Deckel eines evakuierbaren Kastens, der gegenüber dem Spalt eine mit einer Fluoritplatte zu verschliessende Öffnung besitzt. Direkt vor dieser Platte wurden die Absorptionsgefässe montiert. Als solche dienten Glasplatten von 1.00 mm Dicke mit kreisrundem Loch von etwa 10 mm Durchmesser und einem zur Füllung dienenden, kapillaren Einschnitt. Das Loch wurde beiderseitig mit Fluorit- oder Quarzplatten verschlossen. Für die homogenen Stoffe wurden die früher²⁾ beschriebenen Quarzküvetten von Zeiss von 2, 4, 8 und 16 μ Dicke verwendet, die sich für diesen Zweck sehr gut bewährt haben.

Als Lichtquelle diente der kondensierte Funke zwischen einer Silber- und einer Wolframelektrode, der im Gebiet zwischen 0.22 μ und 0.18 μ ein für photometrische Zwecke sehr geeignetes Spektrum liefert. Die Festlegung der Wellenlängen erfolgte auf Grund der Messungen von HANDKE³⁾ im SCHUMANN-Gebiet, sowie der Spektralfeln von EDER und VALENTA⁴⁾.

Der Funke befand sich etwa 10 mm von der Fluoritplatte des Spektralapparats entfernt. Da es darauf ankam, den Weg der Strahlen in Luft möglichst kurz zu machen, wurde zur messbaren Lichtschwächung die Variation der Belichtungszeit nach HENRI⁵⁾ benutzt. Die Berechnung der Molarextinktion ε geschah nach der Formel

$$\varepsilon = \varepsilon \text{ Lösung} - \varepsilon \text{ Lösungsmittel} = \frac{p \cdot \log \frac{t}{t'}}{c \cdot d},$$

d ist die Schichtdicke in Zentimetern, c die Konzentration der Lösung in Molen pro Liter, t' die Belichtungszeit des Lösungsmittels, t diejenige für die Lösung. Der SCHWARZSCHILDsche Faktor p wurde = 1 gesetzt.

¹⁾ C. LEISS, Z. Physik 44, 135. 1927. ²⁾ H. LEY und F. VOLBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 2129. 1926. ³⁾ F. HANDKE, Diss. Berlin 1909. ⁴⁾ J. M. EDER und E. VALENTA, Atlas typischer Spektren. Wien 1924. ⁵⁾ HENRI, Physikal. Ztschr. 14, 516. 1913.

Der Apparat wurde nach mehrmaligem Ausspülen mit Wasserstoff auf etwa 5 mm *Hg*-Druck evakuiert. Als Platten dienten Agfa-Chromo-Isorapid, die mit Maschinenöl sensibilisiert waren. Die Belichtungszeit betrug im allgemeinen für die Vergleichsspektren 0.5 Minuten, für die Lösungsspektren 1.5 bis 14 Minuten. Wegen der kleinen Dispersion des Flussspats ist die Genauigkeit der Messungen geringer als die der früher nach einer modifizierten WINTHERSchen Methode durchgeführten¹⁾. Doch muss hervorgehoben werden, dass die Messungen gut reproduzierbar waren.

Über die Absorption des Wassers orientieren folgende Zahlen, die qualitativ mit den von LEIFSON²⁾ erhaltenen übereinstimmen.

Bei Verwendung der mit Wasser gefüllten Quarzküvetten (Zeiss) von 2 bis 16 μ Schichtdicke trat bei einer Belichtungszeit von 3 Minuten vollständige Absorption ein von $\lambda \sim 180.8 \text{ m}\mu$ ab.

Für diese letzten Versuche wurden SCHUMANN-Platten³⁾ benutzt.

Die Versuche werden auf substituierte Säuren sowie auf Aminosäuren ausgedehnt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns wertvolle Apparate zur Verfügung stellte, sind wir zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

¹⁾ Siehe H. LEY und F. VOLBERT, Z. physikal. Chem. **130**, 308. 1927. ²⁾ S. W. LEIFSON, Astrophys. Journ. **63**, 73. 1926. ³⁾ Von A. Hilger, London, bezogen

Münster, Chem. Institut der Universität.

1. Mai 1929.

Photodichroismus und Photoanisotropie. IV¹⁾.

Farbenanpassungen der Photochloride.

Von

Fritz Weigert und Evert Elvegård.

(Mit 20 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 5. 29.)

Die primär photodichroitischen Effekte, die sich in Photochlorid-Gelatineschichten bei Erregung mit polarisiertem Licht ausbilden, werden bei Erregung und Messung mit einfarbiger Beleuchtung eingehend untersucht. Für die Erregung werden dabei die monochromatischen Universalfilter nach CHRISTIANSEN verwendet, während die Messlichter durch einen gewöhnlichen Monochromator gereinigt werden. Die spektrale Verteilung des Dichroismus zeigte, dass fast für alle Farben des Erregungslichts eine recht gute dichrometrische Farbenanpassung vorhanden ist. Es stellte sich aber heraus, dass die Kurven für langwelliges und kurzwelliges Licht gänzlich verschieden sind, und dass zwischen beiden Spektralgebieten ein Indifferenzgebiet liegt, in dem die Schichten nur schwach dichroitisch werden. Hierdurch ist ein neuer Fall der antagonistischen Wirkung verschiedener Strahlenarten aufgefunden, der zum Schluss an Hand der Vorstellung der Micellardeformation genauer diskutiert wird.

Die vorliegende Mitteilung behandelt die Farbenanpassungen von Photochloriden, die sich am genauesten durch Erregung mit farbigem polarisiertem Licht als dichrometrische Farbenanpassung (vgl. I. Mitteilung, S. 380) untersuchen lässt. Die Objekte waren Glasplatten, die mit der Auskopieremulsion von VALENTA²⁾ überzogen waren, die sich seit Jahren für die Kenntnis des primären Photodichroismus als besonders brauchbar erwiesen hat. Die möglichst klar hergestellten Chlorsilberhaltigen Schichten wurden durch Belichten mit natürlichem kurzwelligem Licht unter Bildung von blauvioletttem Photochlorid anlaufen gelassen und dann der Erregung mit farbigem polarisiertem Licht ausgesetzt. Andere Platten wurden nach dem Anlaufen durch Auswaschen in Wasser von den überschüssigen Silbersalzen und organischen Säuren befreit und kamen dann zur Erregung.

Wie in der Tabelle I, S. 381 der I. Mitteilung gezeigt wurde, entsteht reiner primärer Photodichroismus bei polarisierter Erregung

¹⁾ Vgl. I. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) 3, 377. 1929. II. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) 3, 389. 1929. III. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) 4, 83. 1929. J. ELVEGÅRD, Diss. Leipzig 1929. ²⁾ VALENTA, loc. cit., I. Mitteilung, S. 378.

einer ausgewaschenen Schicht mit langwelligem Licht, während in kurzwelligen Licht und bei Erregung nicht ausgewaschener Platten im ganzen Spektralgebiet der Dichroismus nicht ganz rein primär ist sondern etwas durch sekundären und induzierten Photodichroismus verändert ist¹⁾. Diese Störungen konnten jedoch vernachlässigt werden, weil die photodichroitischen Effekte fast ausschliesslich in den Anfangsstadien untersucht wurden, und weil die früheren Erfahrungen gezeigt hatten, dass merkliche Werte von induziertem Photodichroismus unter diesen Bedingungen nur auftreten, wenn die primären Effekte stark sind.

Es wurde die „dichrometrische Farbenanpassung“ der Systeme untersucht, welche früher allgemein so definiert wurde, dass nach der Erregung mit farbigem Licht der Dichroismus für die Erregungsfarbe maximal positiv²⁾ wird. Die Extinktion E der photodichroitischen Schicht hatte dann in der e -Richtung am stärksten abgenommen. Die Farbenanpassung an rotes polarisiertes Licht tritt also dann ein, wenn diese Abnahme im Rot am stärksten ist. Ein sehr empfindliches farbertüchtiges Auge würde die erregte Schicht unter diesen Bedingungen in einer rötlicheren Nuance sehen als im unerregten Zustand.

Der Dichroismus hat also bei strenger Farbenanpassung für die Erregungsfarbe ein scharfes Maximum. Für die nicht in der Erregungsfarbe vorkommenden Wellenlängen, die „erregungsfremden“ Farben ist er kleiner und kann sogar negative Werte annehmen, die früher als „inverse photodichroitische Effekte“ bezeichnet wurden.

In den folgenden Tabellen und Kurven ist der Dichroismus immer in dieser Weise angegeben. Die Messung erfolgte nach der älteren früher beschriebenen Methode mit dem Halbschattendichrometer³⁾ und nicht nach der für die Messung des induzierten Photodichroismus⁴⁾ allein in Betracht kommenden Differentialmethode.

Die dichrometrische Farbenanpassung war schon in früheren Versuchen nachgewiesen und bei starker Erregung direkt sichtbar gemacht worden⁵⁾. Da aber damals die Erregung nur mit relativ unreinem Licht mit Hilfe von Farbfiltern durchgeführt war, und die Messung nur in den wenigen scharfen Linien des Quecksilberbogens vorgenommen wurde, konnte die Schärfe der Farbenanpassung noch nicht

¹⁾ Definitionen: I. Mitteilung, S. 383. ²⁾ Über das Vorzeichen des Dichroismus und die Messmethode vgl. II. Mitteilung, S. 394. ³⁾ Vgl. II. Mitteilung, S. 392.

⁴⁾ Vgl. II. und III. Mitteilung. ⁵⁾ Loc. cit., I. Mitteilung, S. 380.

geprüft werden. Besonders in den roten Farben, die nach den früheren Erfahrungen die photodichroitischen Effekte am stärksten zeigten¹⁾, war eine Untersuchung mit den früheren einfachen Methoden nicht durchzuführen, weil auch die Messung im Rot nur mit Farbfiltern möglich war, so dass feinere Unterschiede nicht erkannt werden konnten.

Um hier weiter zu kommen, wurden vor einigen Jahren Versuche unternommen, lichtstarke möglichst einfarbige Strahlungen zu erzeugen. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass selbst Bogenlicht nach Reinigung durch Monochromatoren normaler Dimensionen nicht die genügende Energie hatte, um in den ausgeschnittenen Spektralgebieten die Erregung des Photodichroismus in relativ kurzer Zeit durchzuführen. Dies ist in der Eigenart der Messung begründet, dass man immer eine grössere Plattenstelle von etwa 0.2 cm^2 erregen muss (ein kreisförmiges Feld von etwa 5 mm Durchmesser), weil das im Halbschattenapparat anvisierte Feld zur Erreichung der erforderlichen Messgenauigkeit eine gewisse Grösse haben muss²⁾. Man kann daher nicht einfach den monochromatisch erleuchteten Austrittsspalt eines Monochromators direkt als Lichtquelle benutzen, sondern muss ein durch Linsen vergrössertes, gleichmässig erleuchtetes Feld auf dem Objekt abbilden, was stets mit Lichtverlust verbunden ist. Hierzu kommen noch weitere Verluste in den Polarisationsprismen. Nur durch sehr grosse Monochromatoren oder durch eine Vermehrung der Prismenzahl kann die starke Dispersion des Spektrums erreicht werden, um das grosse Erregungsfeld gleichmässig und einfarbig zu beleuchten.

Diese Schwierigkeiten wurden durch die Ausbildung der Monochrome von CHRISTIANSEN zu brauchbaren monochromatischen Farbfiltern überwunden, über die vor kurzer Zeit berichtet wurde³⁾. Mit den ersten Filtern dieser Art wurden schon von STAUDE⁴⁾ einige Erregungsversuche mit polarisiertem Licht ausgeführt, die aber noch zu keinem eindeutigen Resultat führten, weil das Erregungslicht noch nicht rein genug war. Eine weitere Reinigung wurde erst durch das Autokollimationsprinzip erreicht, das bei den folgenden Versuchen ausschliesslich zur Anwendung kam.

¹⁾ Vgl. I. Mitteilung, S. 381. ²⁾ Vgl. II. Mitteilung, S. 392. ³⁾ F. WEIGERT und H. STAUDE, Z. physikal. Chem. **130**, 607. 1927. E. ELVEGÅRD, H. STAUDE und F. WEIGERT, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 149. 1929. E. ELVEGÅRD, Diss. Leipzig 1929.

⁴⁾ H. STAUDE, Diss. Leipzig 1927.

Über die Reinheit der von den Universalfiltern durchgelassenen Spektralgebiete, die mit dem Spektrodensograph von GOLDBERG¹⁾ gemessen wurde, wurde schon berichtet. Sie wurden in der hier noch einmal reproduzierten früheren Anordnung (Fig. 1) angewendet, bei der durch eine Bogenlampe, die mit etwa 15 Amp. brannte, eine Kondensorblende *K* von 5 mm Durchmesser erleuchtet wurde. Nach doppelter Reinigung des Lichts nach dem Autokollimationsprinzip wurde die Blende auf dem zu untersuchenden empfindlichen Objekt *O* abgebildet, nachdem die Strahlung noch ein NICOLSches Prisma (nicht in Fig. 1 eingezeichnet) passiert hatte.

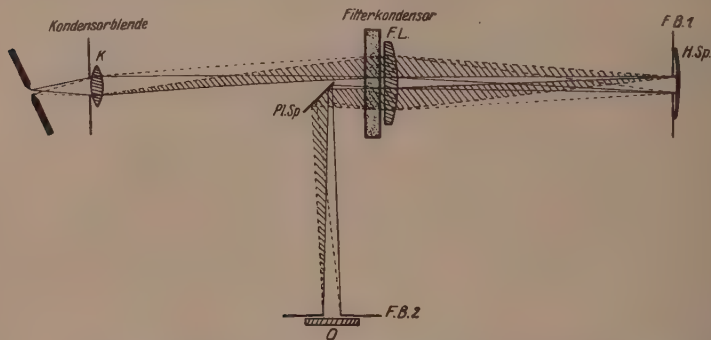


Fig. 1. CHRISTIANSEN-Filter mit Autokollimation. Zwischen dem Planspiegel *Pl.Sp.* und dem Objekt *O* war das Polarisationsprisma angeordnet.

Die Energie der einfarbigen Strahlung wurde nicht gemessen, weil energetische Versuche noch nicht beabsichtigt waren. Sie war in den meisten Fällen so gross, dass schon nach 5 bis 15 Minuten messbare photodichroitische Veränderungen der Systeme auftraten. Die Platten waren nach vorbereitenden Versuchen so stark vorbelichtet, dass die Veränderungen maximal waren, ohne dass die Schicht so dunkel gefärbt wurde, dass die Messungen im Dichrometer erschwert waren, da diese ja zwischen gekreuzten Nicols, also im Auslöschungsgebiet, ausgeführt werden mussten. Der Gehalt an freiem Silber der Photochloridschichten wurde nach der von LÜHR²⁾ für photographische Silberschichten ausgebildeten elektrometrischen Differentialtitration zu 1.25 bis 1.50 mg pro 9×12 cm Fläche bestimmt.

Die Beleuchtung des Dichrometers bei der Messung des Photodichroismus musste der Reinheit des Erregungslichts angepasst sein. Hierfür reichte ein kleiner Monochromator aus. Es wurde ein Instrument von FUESS verwendet, das mit einem Prisma für konstante Ablenkung von 60° ausgerüstet war. Der Eintrittsspalt wurde entfernt und durch die gerade Spirale einer kleinen Nitalampe von

¹⁾ E. GOLDBERG, Melliands Textilberichte 1927, Nr. 5; beschrieben bei ELVEGÅRD, STAUBE und WEIGERT, loc. cit. ²⁾ F. LÜHR, Diss. Leipzig 1929.

6 Watt ersetzt, die im Austrittsspalt abgebildet wurde. Die Wellenlängentrommel des Monochromators konnte vom Beobachtungsplatz am Okular des Polarisationsapparats aus mit Hilfe eines langen Stabes und eines Hebels gedreht werden. Die Teilung der Trommel wurde ebenfalls vom Beobachtungsplatz aus bei schwacher Beleuchtung mit einer Lupe abgelesen, so dass die zahlreichen Messungen bei den verschiedenen Wellenlängen ohne die Genauigkeit beeinträchtigende Ermüdung durch unnötige Bewegungen ausgeführt werden konnten.

Bei der hier angewandten Messung bei monochromatischer Erleuchtung des Halbschattenfelds mit dem aus dem engen Austrittsspalt austretenden Licht war im Anfang eine kleine Störung vorhanden, die die Messgenauigkeit etwas verringerte. Da der Austrittsspalt senkrecht stand, war sein Bild in der Austrittspupille des LIPPICHschen Apparats wegen einer schwachen Prismenwirkung des kleinen Halbschattenprismas doppelt, und die Kante des Prismas verschwand bei der Gleichheitsstellung nicht vollständig. Dieser Fehler ist bei den grossen käuflichen Instrumenten mit fest angesetztem Monochromator ver-

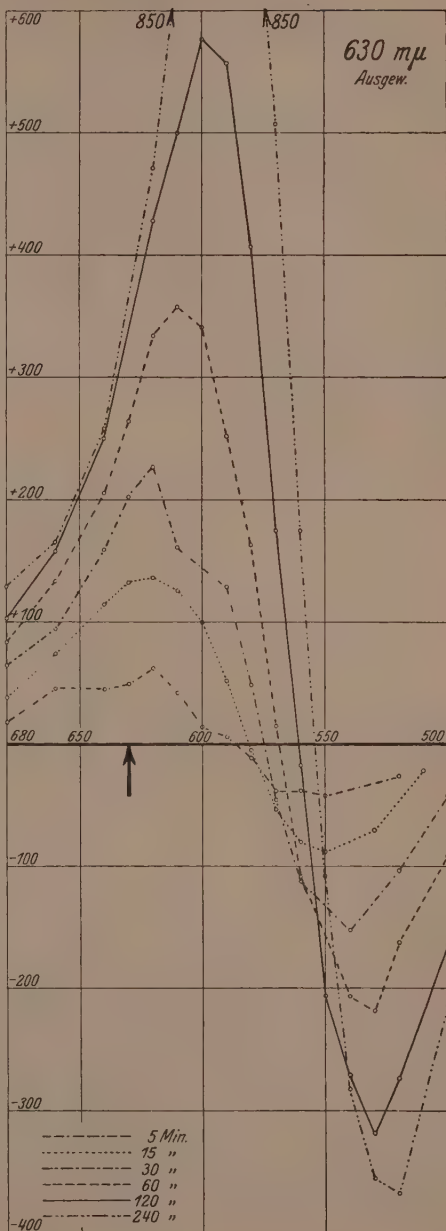


Fig. 2. Dichrometrische Kurven (spektrale Verteilung des Dichroismus) bei Erregung einer ausgewaschenen Photochlorid-Gelatineschicht mit λ 630 mμ. Die Kurven entsprechen den Vertikalspalten der Tabelle 1.

mieden, weil bei diesen der Austrittsspalt horizontal liegt, so dass die beiden Bilder in der Austrittspupille in eine horizontale Linie zusammenfallen. In unserem Falle wurde, da der Monochromator nicht als Ganzes gedreht werden konnte, durch drei kleine verkittete Reflexionsprismen vor dem Austrittsspalt sein Bild ähnlich wie in den Prismenfernrohren optisch in die Horizontalrichtung gedreht.

Ein typisches Beispiel für den spektralen Verlauf des Dichroismus bei verschiedenen langen einfarbigen Erregungen bietet die Tabelle 1 und die Fig. 2¹⁾. Das Maximum der Erregungsfarbe lag bei 630 m μ , also im Rot, und die Photochloridschicht war ausgewaschen. Nach den Ausführungen in der I. Mitteilung liegt also hier reiner primärer Photodichroismus vor. Die Kurven sind nicht ausgeglichen, sondern geben durch nicht ganz glatte Linienzüge die wirklichen Messungen wieder. Wir werden später sehen, dass die geringen Abweichungen wahrscheinlich reell sind.

Tabelle 1. Dichroismus $\times 10^4$ bei Erregung einer ausgewaschenen Schicht mit λ 630 m μ .

Messfarbe in m μ	Erregungszeit					
	5'	15'	30'	60'	120'	240'
680	+ 18	+ 38	+ 62	+ 83	+ 103	+ 129
660	+ 45	+ 74	+ 94	+ 133	+ 158	+ 165
640	+ 45	+ 114	+ 159	+ 205	+ 250	+ 258
630	+ 49	+ 132	+ 202	+ 264		
620	+ 62	+ 136	+ 227	+ 334	+ 428	+ 471
610	+ 42	+ 126	+ 161	+ 358	+ 500	
600	+ 14	+ 100	—	+ 341	+ 577	+ 785
590	+ 06	+ 52	+ 129	+ 252	+ 557	+ 850
580	— 11	— 05	+ 49	+ 163	+ 407	+ 771
570	— 38	— 53	— 45	+ 15	+ 175	+ 507
560	— 38	— 80	— 112	— 108	— 17	+ 185
550	— 42	— 88	—	—	— 206	— 108
540	—	—	— 152	— 206	— 270	— 282
530	—	— 70	—	— 218	— 318	— 355
520	— 26	—	— 103	— 162	— 273	— 367
510	—	— 21				
500	—	—	— 42	— 91	— 164	— 214

Nach der Tabelle liegt bei der kürzesten vollständig durchgemessenen Erregung von 5 Minuten (1. Spalte) das Maximum des Dichroismus von 0.0062 bei 620 m μ . Dies entspricht einem Messungswinkel von etwa 0.40°. Da bei unserer Messanordnung noch ein

¹⁾ In der Tabelle und den Ordinaten der Diagramme ist der nach der II. Mitteilung, S. 394 bestimmte Dichroismus 10000 mal vergrößert eingetragen, auf der Abszisse die Wellenlänge in m μ .

Vinkel von 0.01° messbar ist, wäre daher ein Maximum des Dichroismus noch bei einer Erregung von etwa 7 Sekunden nachweisbar. Wegen der geringen Ungleichmässigkeiten in der Kurve ist die Lage des wahren Maximums nicht genau festzulegen. Es liegt aber jedenfalls mit $620\text{ m}\mu$ sehr nahe an dem Erregungsmaximum bei $630\text{ m}\mu$. Da die Halbwertsbreite des Erregungslichts bei der Reinigung mit den CHRISTIANSEN-Filtern¹⁾ in diesem Gebiet etwa $20\text{ m}\mu$ und des aus dem Monochromator austretenden Messlichts wegen der Dicke der Leuchtspirale der Lampe etwa $8\text{ m}\mu$ ²⁾ beträgt, ist keine genauere Übereinstimmung zu erwarten.

In Übereinstimmung mit den früheren Erfahrungen nimmt der Dichroismus auf der kurzwelligen Seite negative Werte an (inverser Effekt). Bei zunehmender Erregungszeit erhöht sich das Maximum des Dichroismus und verschiebt sich weiter nach dem kurzwelligen Spektralgebiet. Es wurde schon früher beobachtet, dass für Spektralgebiete, die kurzwelliger als das Erregungslicht sind, der negative oder inverse Effekt allmählich in einen positiven umschlägt, der jetzt sehr viel höhere Werte annehmen kann, wie der Dichroismus für die

eigentliche Erregungsfarbe. Dies geht für die neuen Messungen deutlich aus der Fig. 3 hervor, in der die Isochromatenschar über einer Zeitabszisse eingetragen ist. Während für die (unterstrichene) Erregungsfarbe $630\text{ m}\mu$ und auch für die längerwelligen Isochromaten

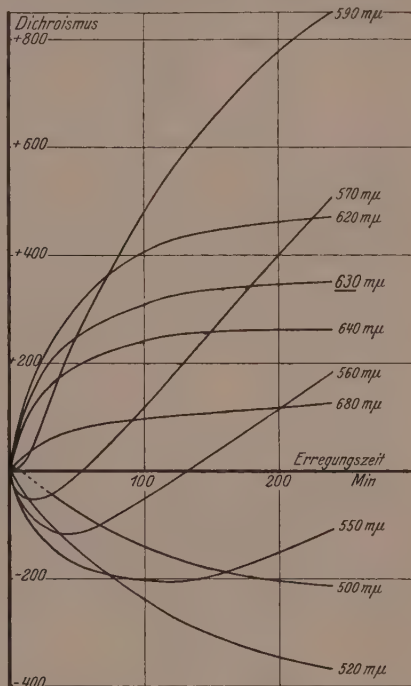


Fig. 3. Isochromaten des Dichroismus für zunehmende Erregungszeiten mit $\lambda\ 630\text{ m}\mu$. Die Kurven entsprechen den Horizontalzeilen der Tabelle 1.

¹⁾ ELVEGÅRD, STAUDE u. WEIGERT, loc. cit., S. 159. ²⁾ Nähere Angaben: ELVEGÅRD, Diss. Leipzig 1929.

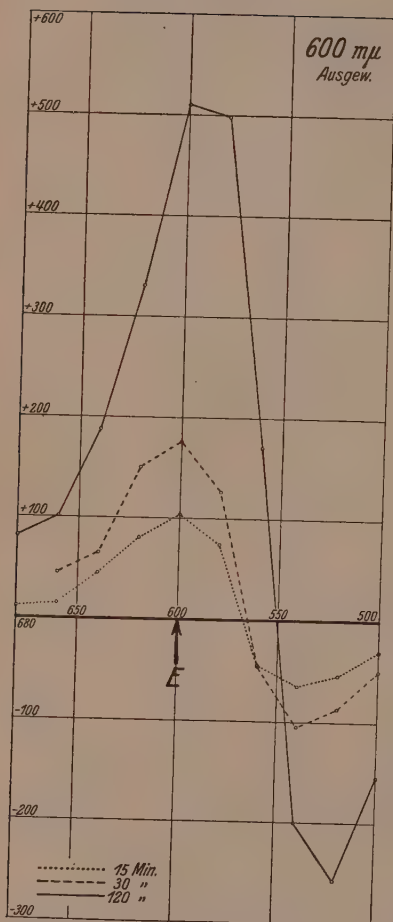


Fig. 4.

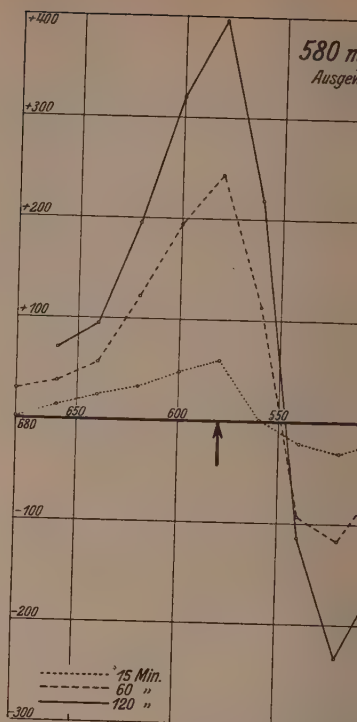


Fig. 5.

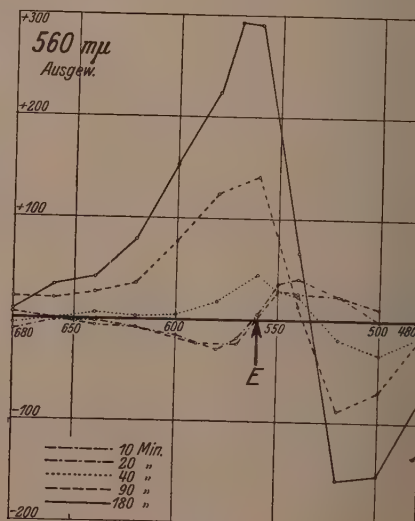


Fig. 6.

der Dichroismus einem Sättigungswert zustrebt, ist dies für die kürzerwelligen um so weniger der Fall, je weiter sie von der Erregungsfarbe entfernt sind.

Die Diskussion der Kurvenscharen von Fig. 2 zeigt also, dass für $630\text{ m}\mu$ in den Anfangsstadien der Erregung eine recht gute dichrometrische Farbenanpassung vorhanden ist. Die dichrometrischen Kurven sind aber sehr viel breiter, als das vom Erregungsfilter durchgelassene Spektralgebiet von etwa $20\text{ m}\mu$ Halbwertsbreite.

Bei Erregung derselben Schichten mit kürzeren Wellen bis $580\text{ m}\mu$ bieten sich dieselben Bilder (Fig. 4 und 5, S. 246). Die Erregungen wurden allerdings nicht über ein so grosses Zeitintervall wie bei $630\text{ m}\mu$ ausgedehnt und sind schwächer, zeigen aber stets das dichrometrische Maximum angenähert an der richtigen Stelle. So weit ein quantitativer Vergleich ohne energetische Messungen möglich ist, war die schwächere Wirkung durchaus zu erwarten. Denn: 1. nimmt die Energie des Kohlebogens nach Blau ab, 2. wird die von den CHRISTIANSEN-Filtern durchgelassene Lichtmenge nach Blau immer kleiner und 3. lagen die früheren Erfahrungen nach der I. Mitteilung, S. 381, vor, dass die di-

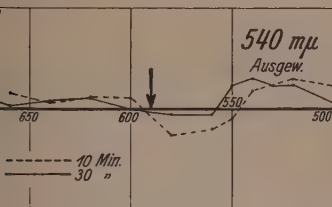


Fig. 7.

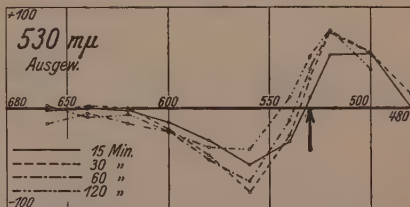


Fig. 8.

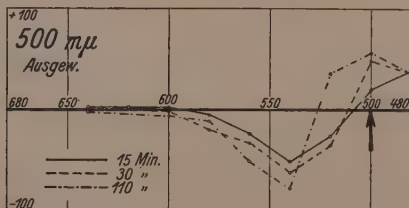


Fig. 9.

Fig. 4 bis 9. Dichrometrische Kurven bei einer Erregung einer ausgewaschenen Photochlorid-Gelatineschicht mit λ 600 bis $500\text{ m}\mu$. Die Erregungspfeile sind durch Pfeile gekennzeichnet. [In Fig. 7 ($540\text{ m}\mu$) versehentlich an falscher Stelle bei $590\text{ m}\mu$.] Diskussion im Text.

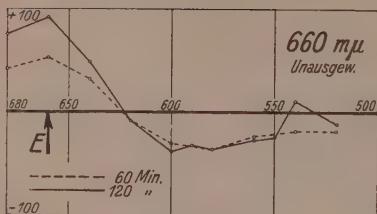


Fig. 10.

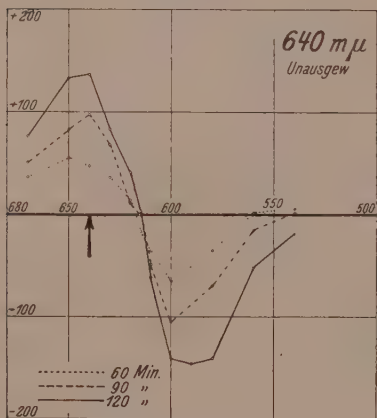


Fig. 11.

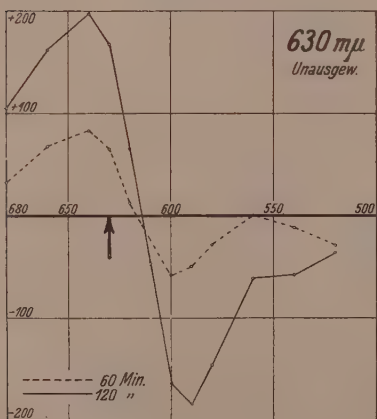


Fig. 12.

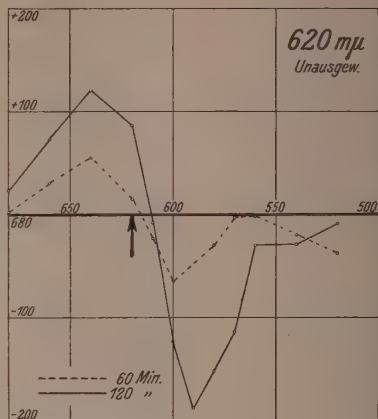


Fig. 13.

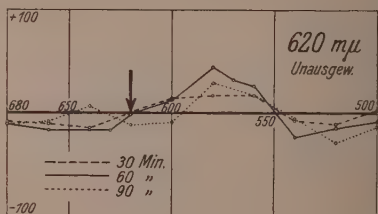


Fig. 14.

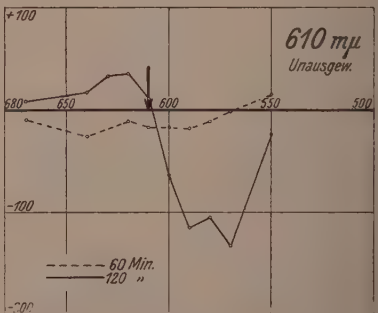


Fig. 15.

chroitischen Effekte im kurzwelligigen Spektralgebiet immer schwächer als im langwelligigen sind.

Bei Erregung mit $560\text{ m}\mu$ (Fig. 6) zeigten sich aber auffallende Erscheinungen. Gerade im Erregungsgebiet wurde in den ersten Stadien der Erregung der Dichroismus negativ, das Maximum lag um $20\text{ m}\mu$ nach der blauen Seite verschoben. Erst nach 40 Minuten Erregung stellten sich die gewohnten Kurvenformen ein und das Maximum lag an der richtigen Stelle. Noch anomaler verliefen die Kurven bei $540\text{ m}\mu$ (Fig. 7¹). Die Effekte waren nur gering, aber sicher auf der langwelligigen Seite negativ. Man hatte bei der Beobachtung des Halbschattenfelds, wenn man die gewohnten normalen Veränderungen erwartete, ein Gefühl des Unbehagens. Die Schichten wurden fast gar nicht di-

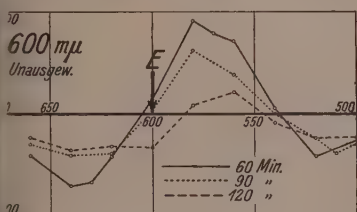


Fig. 16.

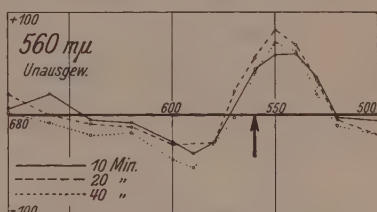


Fig. 18.

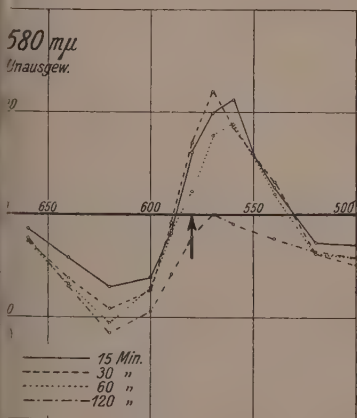


Fig. 17.

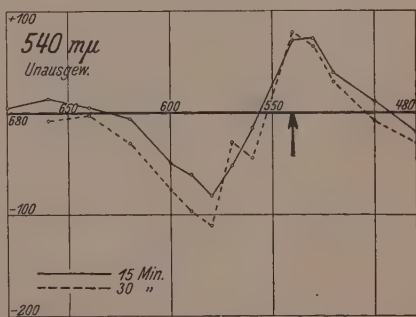


Fig. 19.

Fig. 10 bis 19. Dichrometrische Kurven bei Erregung einer unausgewaschenen Photochlorid-Gelatineschicht mit $\lambda\ 660\text{--}540\text{ m}\mu$.

¹) Der Pfeil in Fig. 7 ist an falscher Stelle.

chroitisch oder zeigten nur schwache Effekte, die ganz unregelmässig ihr Vorzeichen wechselten. Man konnte fast annehmen, dass man sich schon so weit im kurzwelligen Gebiet befinde, in dem kein merklicher Dichroismus mehr auftritt.

Dass dies aber nicht der Fall ist, geht aus den Erregungen mit noch kürzeren Wellen hervor (530 und 500 $m\mu$, Fig. 8 und 9). Hier bildet sich wieder ein Maximum im Gebiet der Erregungsfarbe aus, aber gleichzeitig entsteht ein Minimum auf der langwelligen Seite. Qualitativ konnte in diesen Fällen gezeigt werden, dass auch auf der Seite der kürzeren Wellen eine Negativierung eintritt, doch konnten bei unserer Messanordnung wegen zu starker Dunkelheit des Halbschattenfelds keine sicheren quantitativen Messungen gemacht werden. Der spektrale Verlauf der Erscheinung ist jedenfalls im Grün und Blaugrün ganz charakteristisch verschieden von dem im Rot, trotzdem in beiden Fällen ausgesprochene dichrometrische Farbenanpassungen eintreten. Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei Erregung mit langwelligem Licht auch im Rot bei weiter ausgedehnter Messung ein zweites Minimum auftritt, denn das anomale Gebiet bei etwa 550 $m\mu$ spricht dafür, dass hier zwei entgegengesetzte Wirkungen des Lichts gewissermassen um den Sieg kämpfen. Wir bezeichnen die Farbenanpassungseffekte im langwelligen Gebiet als solche „I. Art“ und im kurzwelligen als „II. Art“. Zwischen beiden liegt das unregelmässige Indifferenzgebiet.

Ganz analoge Erscheinungen wie die beschriebenen werden beobachtet, wenn die Erregungen an nicht ausgewaschenen Platten vorgenommen werden, die in unserem Falle denselben Silbergehalt wie die ausgewaschenen hatten. Dies lehrt unmittelbar ein Blick auf die Kurven auf S. 248 u. 249, in denen Messungen bei Erregungen zwischen 660 und 540 $m\mu$ eingetragen sind. Bis 630 $m\mu$ ist der Verlauf nach der „I. Art“. Das Übergangsgebiet liegt zwischen 620 und 600 $m\mu$. Die beiden Diagramme für 620 $m\mu$ zeigen das eine Mal (Fig. 14) einen ganz unregelmässigen Verlauf, und an einer anderen Schichtstelle mehr den Verlauf I. Art (Fig. 13). Bei 610 $m\mu$ (Fig. 15) ist der Dichroismus bei 60 Minuten langer Erregung fast im ganzen untersuchten Spektralgebiet negativ und nähert sich erst bei längerer Erregung der I. Art an. Bei 600 $m\mu$ (Fig. 16) ist nach 60 Minuten der Verlauf ausgesprochen II. Art. Die dichroitischen Effekte verschwinden aber wieder fast vollständig bei längerer Erregung, und es hat den Anschein, dass hier langsam der Verlauf I. Art den Sieg erringt. Schliesslich

verlaufen die Kurven zwischen 580 und 540 $m\mu$ (Fig. 17 bis 19) dauernd nach der II. Art. Die Maxima des Dichroismus sind aber nach der kurzwelligen Seite der Erregungsfarben verschoben, und erst bei 540 $m\mu$ ist die Farbenanpassung ziemlich richtig¹⁾.

In der folgenden kleinen Tabelle 2 sind die Kurventypen für die ungewaschenen und ausgewaschenen Schichten zusammengestellt.

Tabelle 2.

Wellenlänge der Erregung in $m\mu$	660	640	630	620	610	600	580	560	540	530	500
Schicht ungewaschen	I	I	I	Übergangsgebiet		II	II	II	II	—	—
Schicht ausgewaschen	—	—	I			I	I	Übergangsgebiet		II	II

Man erkennt, dass die Übergangsgebiete für beide Arten von Schichten, die sich nur durch die Gegenwart und Abwesenheit der farblosen Silbersalze und der organischen Säuren, mit denen die Auskopieremulsion präpariert worden war, unterscheiden, nicht gleich sind. Beim Auswaschen verschiebt sich das Übergangsgebiet zwischen der I. und II. Art von Farbenanpassung um etwa 60 $m\mu$ nach kurzwelligen Farben. Ihn ähnlicher Weise verschiebt sich auch die Absorption beim Auswaschen, und es ist durchaus anzunehmen, dass die Lage des Indifferenzgebiets mit der optischen Packungsdichte²⁾ des Systems in Beziehung steht.

Diskussion.

Im vorstehenden wurden die Erscheinungen der Farbenanpassung in Photochloridschichten mit feineren Hilfsmitteln untersucht, als dies früher möglich war. Die Existenz einer Anpassung der dichroitischen Eigenschaften der erregten Schicht an die Wellenlänge der Erregungslichter wurde dabei mit Sicherheit festgestellt. Die Messungen waren erheblich genauer als ältere Beobachtungen über die Anpassung der Farbe belichteter Objekte an die Beleuchtungsfarbe, die seit mehr als

¹⁾ Es scheint, dass bei den nicht ausgewaschenen Platten die Verhältnisse durch die kompliziertere Zusammensetzung der Emulsion, vielleicht auch durch Störungen durch sekundären und induzierten Photodichroismus, nicht ganz so klar sind, wie bei den ausgewaschenen. Die Hauptkurventypen und das Übergangsgebiet sind aber unzweifelhaft zu erkennen. ²⁾ Vgl. I. Mitteilung, S. 384.

100 Jahren das Interesse der Naturforscher erregt¹⁾. Die letzte Grenze für die Schärfe der Farbenanpassung konnte allerdings noch nicht ermittelt werden, da immer noch relativ breite Spektralgebiete bei der Erregung mit den CHRISTIANSEN-Filtern wirksam waren. Man kann daher noch nicht sagen, ob etwa die beiden gelben Quecksilberlinien 5791 und 5770 ÅE, oder gar die beiden *D*-Linien dichrometrische Kurven verschiedener Form ergeben. Die Tatsache, dass die Kurven der Diagramme immer erheblich breiter waren, als die Reinheit des Erregungslichts, spricht dafür, dass die Farbenanpassung auch bei Erregung mit wirklich monochromatischem Licht immer auch auf benachbarte Spektralgebiete übergreift²⁾. In der folgenden V. Mitteilung werden wir Farbstoffsysteme kennenlernen, bei denen die Farbenanpassung viel schärfer als bei den Photochloriden ist.

Über die Beobachtung der Farbenanpassung selbst hinaus konnte aber durch die neuen Versuche eine ganz neue Erscheinung festgestellt werden, dass es mindestens zwei verschiedene Arten von Anpassungseffekten gibt, die wir als solche I. und II. Art bezeichnet haben. Sie konnten durch die quantitative Beobachtung der „inversen Effekte“ getrennt werden (negativer Dichroismus). Das Auftreten von negativem Dichroismus wurde schon früher eingehend untersucht, und zwar wurde aus den Beobachtungen mit noch relativ unreinen Erregungs- und Messlichtern geschlossen, dass er regelmässig in den erregungsfremden Spektralgebieten auftrat. Es wurde hieraus geschlossen, dass die Farbenanpassungen erheblich besser sind, als dies auf Grund der Vorstellungen von O. WIENER³⁾ erwartet werden konnte, da die Durchlässigkeit der Schichten nicht nur für die Farbe des Erregungslichts vergrössert, sondern daneben für die erregungsfremden Farben verringert wurde. Die inversen Effekte wurden aber früher in ausgesprochenem Masse hauptsächlich auf der kurzwelligen Seite der Erregungsfarbe beobachtet, und nur bei Erregung mit einem unreinen Blau traten sie damals vorübergehend auch auf der langwelligen Seite auf. Wir wissen jetzt aus den neuen Messungen, dass für die „langwelligen“ Erregungsfarben eine Negativierung nur auf der kurzwelligen, für die „kurzwelligen“ Erregungsfarben dagegen auch auf der langwelligen Seite

¹⁾ Vgl. Literatur bei O. WIENER, WIED. Ann. Phys. 55, 225. 1895. F. WEIGERT, Vrhdlg. Physikal. Ges. 21, 479. 1919.

²⁾ Dies ging auch aus einigen Versuchen mit der roten *Cd*-Linie 6438 ÅE hervor (ELVEGÅRD, Diss. Leipzig 1929).

³⁾ O. WIENER, loc. cit.

vorkommt. Die Spektralgebiete, welche den langwelligen oder kurzwelligen Strahlen zuzurechnen sind, sind aber je nach dem untersuchten System verschieden. Wir sahen, dass die Grenze durch das Auswaschen der Photochloridschichten um etwa 60 $m\mu$ nach Blau verschoben wurde.

Die beiden Arten der Farbenanpassung können wir als einen neuen Fall von antagonistischer Wirkung des kurz- und langwelligen Lichts auffassen, für die eine Reihe von Beispielen bekannt sind. Da z. B. die in den Fig. 11 und 17 gezeichneten dichrometrischen Kurven für die Typen I. und II. Art fast wie Spiegelbilder aussehen, so ist zu erwarten, dass eine mit kurzwelligem Licht erzeugte Farbenanpassung II. Art durch nachträgliche Erregung mit langwelligem Licht wieder rückgängig gemacht werden kann und umgekehrt. Die experimentellen Prüfungen solcher reversiblen Veränderungen des Dichroismus durch sukzessive verschiedenartige Erregungen und eine dichroitische Indifferenz mit gemischtem polarisiertem Licht werden bearbeitet und sollen in einer späteren Mitteilung beschrieben werden. Dass sie in Wirklichkeit existieren, geht aus zahlreichen früheren Beobachtungen mit unreinem Licht hervor, die damals mehr als Anomalien aufgefasst wurden, und besonders aus der dichroitischen Indifferenz der mittleren Spektralgebiete, die in den Fig. 7 und 14 zum Ausdruck kommt.

Von bekannten Beispielen der antagonistischen Wirkung des lang- und kurzwelligen Lichts seien hier nur erwähnt: Die Erscheinungen der von MARCKWALD¹⁾ entdeckten Phototropie lichtempfindlicher Kristalle, die sich in einer Färbung durch kurzwelliges und einer Entfärbung durch langwelliges Licht äussert. Die Auslöschung der Phosphoreszenz erregter Phosphore²⁾, die photographischen Entwicklungsphänomene, die unter dem Namen des HERRSCHEL-Effekts zusammengefasst sind und gerade in neuerer Zeit wieder eingehende Bearbeitung erfahren haben³⁾, Beobachtungen am BECQUEREL-Effekt und die zahlreichen antagonistischen Strahlungswirkungen an biologischen Objekten. Sie wurden vor einigen Jahren in einer ausführlichen Monographie von Fräulein RABEL⁴⁾ zusammengestellt. Hierzu kommen

¹⁾ W. MARCKWALD, Z. physikal. Chem. **30**, 143. 1890. H. STOBBE, LIEBIGS Ann. **359**, 1. 1908. Literatur bei F. WEIGERT, Z. Elektrochem. **24**, 222. 1918.

²⁾ Literatur bei P. LENARD, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XXIII., 2; Kap. XI. Leipzig 1928.

³⁾ Literatur bei LÜPPO-CRAMER, Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren. Kap. XIV. Halle 1927 und neuere Arbeiten von LÜPPO-CRAMER.

⁴⁾ G. RABEL, Z. wiss. Photogr., **19**, 69. 1919

noch die in der III. Mitteilung, S. 103, beschriebenen Erscheinungen des induzierten Photodichroismus, der im langwelligen und kurzwelligen Licht mit entgegengesetztem Vorzeichen auftrat.

Als Erklärung für die antagonistischen Effekte werden in der wissenschaftlichen Literatur noch häufig verschiedenartige Wirkungen des kurz- und langwelligen Lichts angenommen, das im ersten Falle „reduzierend“, im zweiten Falle „oxydierend“ wirken soll. Abgesehen von der Tatsache, dass ein wirklicher experimenteller Nachweis einer reduzierenden oder oxydierenden Wirkung noch niemals erbracht worden ist, zeigen die in dieser Mitteilung aufgefundenen neuen antagonistischen Effekte so ausgesprochen spezifische Eigenschaften, dass derartig primitive Erklärungsversuche überhaupt nicht diskutabel sind.

Ihnen wird vielmehr am zwanglosesten die Vorstellung einer durch das Licht bewirkten „Micellardeformation“ gerecht, auf welche schon mehrfach hingewiesen wurde. Unter einem „Micell“ soll hier im Sinne von NÄGELI eine Art „Molekularschwarm“ oder eine „Molekularwolke“ verstanden werden¹⁾, in welcher die Einzelmoleküle allerdings ungeordnet, aber nicht homogen zusammengelagert sind. Über die Dichteverteilung in dem Micell wurden schon vor einer Reihe von Jahren durch Vergleich mit Gaskugeln einige spezielle Annahmen gemacht²⁾. Wegen der verschiedenen Dichte der eng gepackten Einzelteilchen, die im Falle der Photochloride aus Chlorsilber, Silber, Gelatine und den bei der Präparation zugesetzten Stoffen bestehen, sind die Absorptionsverhältnisse von Punkt zu Punkt in dem Micell verschieden. Die Micellardeformation durch Erregung mit rotem Licht findet daher an anderer Stelle des Micells statt, als durch grünes oder blaues Licht, und die beobachteten antagonistischen Wirkungen deuten an, dass die Deformation durch einfarbiges Licht unter bestimmten Bedingungen durch Deformationen an einer anderen Stelle wieder rückgängig gemacht werden können. Durch Erregung mit polarisiertem Licht erhält das Micell eine Symmetrieachse in Richtung des Lichtvektors. Man sieht an den in dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen besonders deutlich, in wie vielseitiger spezifischer Weise die Micelle durch Absorption von Lichtquanten, die sich nur durch ihren Energiegehalt unterscheiden, deformierbar sind.

⁵⁾ Vgl. die etwas andere Definition bei H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, Leipzig 1923, S. 511. ²⁾ F. WEIGERT, Z. Physik 3, 446. 1920.

Wegen speziellerer Vorstellungen über die Art der Micellardeformationen sei auf das früher Gesagte¹⁾ verwiesen. Sie genügen zur Deutung fast aller beobachteten Erscheinungen²⁾, werden aber viel-

¹⁾ F. WEIGERT, Z. Physik 3, 446. 1920.

²⁾ Es sei darauf hingewiesen, dass ausser der von mir vorgeschlagenen Deutung für die Erscheinungen des Photodichroismus mit Hilfe der Micellardeformationen noch eine andere Erklärung durch H. ZOCHER und K. COPER vorliegt (Z. physikal. Chem. 132, 311. 1928). ZOCHER und COPER stellten fest, dass für viele accidentell doppelbrechende und dichroitische Systeme, besonders Farbstoffe, die BABINETsche Regel gilt, d. h., dass die Beziehungen zwischen Absorptionsmaximum und anomaler Dispersion auch für den Dichroismus und die Doppelbrechung vorhanden sind. Sie übertrugen diese Erfahrungen auch auf sehr stark photodichroitische Schichten, die ungefähr den Kurven für 120 und 240 Minuten dauernde Erregung der Fig. 2 dieser Arbeit entsprachen, unter welchen Bedingungen die Farbenanpassungen schon weitgehend verwischt sind. Sie verlegten die beobachteten optischen Effekte in längliche Silberultramikronen und versuchten durch eingehende Diskussion auch den inversen Effekt auf der kurzwelligen Seite zu deuten. Die hier beschriebenen negativen Werte auf der langwelligen Seite bei den Farbenanpassungen zweiter Art sind mit diesen Vorstellungen im Widerspruch. Die Farbenanpassungen selbst wurden durch eine Art HERSCHEL-Effekt gedeutet, der ausdrücklich von ZOCHER und COPER als eine „oxydierende“ Wirkung des Lichts bezeichnet wurde. Hierdurch sollen die gestreckten Silberultramikronen, die in der Schwingungsrichtung des erregenden polarisierten einfarbigen Lichts liegen, und diese Farbe vorwiegend absorbieren, verschwinden, wodurch ein positiver Dichroismus gerade für diese Farbe, also eine dichrometrische Farbenanpassung verständlich wird. Die von mir beobachtete Unveränderlichkeit der Silbermenge bei den Anpassungseffekten (vgl. I. Mitteilung, S. 381) wird dann so erklärt, dass die bei der Entstehung von Silberionen aus Silberultramikronen frei werdenden Elektronen andere Silberionen des gleichzeitig vorhandenen Halogensilbers zu metallischem Silber reduzieren. Dieser Erklärungsversuch war schon vor seiner Publikation durch einige ältere Arbeiten von mir entkräftet, die ZOCHER und COPER leider übersehen hatten (Vrhdg. Physikal. Ges. 21, 623. 1919. Z. Physik 3, 437. 1920). Ausserdem war in Gemeinschaft mit POHLE (Kolloid-Ztschr. 28, 153. 1921) ausdrücklich nachgewiesen worden, dass die Silberultramikronen nicht an den Anpassungseffekten beteiligt sind. Die Erscheinungen des sekundären Photodichroismus, bei denen Verschiebungen des Absorptions- und Dichroismusmaximums auftreten, bei denen also eine Mitwirkung benachbarter Moleküle bei der Absorption in Betracht kommt, lassen sich überhaupt nicht mit den Abbeugungs- und Absorptionerscheinungen an Ultramikronen erklären, sondern nur durch die Beeinflussung durch Teilchen, die enger gepackt sind als die Lichtwellen. Sie sind also ultramikroskopisch nicht auflösbar, und die Annahme optisch zusammengehöriger Micelle ist daher unabweislich. Die neuen Beobachtungen über die antagonistischen Wirkungen der verschiedenen Strahlenarten und besonders die unmittelbar mit den Erscheinungen des primären Photodichroismus im Zusammenhang stehenden Beobachtungen am induzierten Photodichroismus sind mit den Vorstellungen von ZOCHER und COPER überhaupt nicht zu behandeln. F. WEIGERT.

leicht bei weiterem Eindringen, besonders in die Erscheinungen des induzierten Photodichroismus abzuändern sein. Die Übertragbarkeit der Micellardeformation als Zwischenglied zur Erklärung der erwähnten anderen antagonistischen Strahlenwirkungen kann für den induzierten Photodichroismus und für den HERRSCHEL-Effekt als gesichert angenommen werden, da ja im Grunde dieselben Systeme vorliegen, welche auch die primär photodichroitischen Effekte zeigen. Für die Phototropie, Phosphoreszenz, die lichtelektrischen Effekte und die biologischen Vorgänge ist es sehr wahrscheinlich, dass die sehr allgemeinen Micellardeformationen auch hier die eigentliche Ursache der Spezifität sind. Dies muss natürlich durch besondere Versuche erwiesen werden.

Bei den speziellen, in dieser Mitteilung untersuchten Photochloridsystemen zeigt die Verschiebung des Indifferenzgebiets, dass

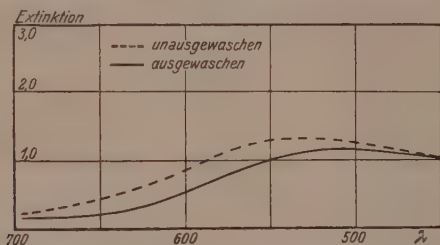


Fig. 20. Extinktion der in dieser Arbeit untersuchten unausgewaschenen und ausgewaschenen Photochlorid-Gelatineschichten vor der Erregung.

schon allein das Auswaschen der farblosen, in den Auskopieremulsionen enthaltenen Bestandteile die optischen Eigenschaften der Micelle weitgehend verändern kann, trotzdem der eigentlich färbende Anteil, das fein verteilte Silber, unverändert bleibt. Wahrscheinlich werden die Einzelmicelle in jeder der beiden Arten von Systemen nicht alle gleichartig sein, und die beobachteten optischen Eigenschaften sind nur statistisch zu bewerten. Wenn alle Micelle dieselbe Struktur hätten, würde sehr wahrscheinlich das Indifferenzgebiet, in dem sich die dichroitischen Effekte der lang- und kurzwelligen Farben gerade kompensieren, bei einer ganz bestimmten Wellenlänge liegen. Die in Wirklichkeit beobachtete Breite dieses Spektralgebiets und auch die mangelhafte Reproduzierbarkeit der Kurven, die sie z. B. in den Fig. 13 und 14 zum Ausdruck bringen, spricht dagegen für eine gewisse Variabilität der Micellareigenschaften. Hierüber werden weitere Versuche,

die sich vor allen Dingen auf Veränderungen bei der Präparation der lichtempfindlichen Systeme zu beziehen haben, Aufschluss geben.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Indifferenzgebiet mit dem Maximum der Extinktion der Micelle zusammenfällt. Aus der Fig. 20 geht nun in der Tat hervor, dass die Absorption der ausgewaschenen Schichten gegen die unausgewaschene nach Blau verschoben ist. Der gemessene Wert setzt sich aber sicher aus Teilextinktionen von Bestandteilen des Systems zusammen, die nicht an den photodichroitischen Effekten beteiligt sind. Hierzu gehört zunächst das Chlorsilber, das aber nicht viel zur Gesamtextinktion in dem Gebiet zwischen 700 und 450 m μ beiträgt, weil die unbelichteten Platten nur im Blau und Violett schwach absorbieren. Dagegen haben Silberultramikronen, die beim Anlaufen entstehen, beträchtlichen Anteil an der Gesamtabsorption. Es wurde aber schon darauf hingewiesen¹⁾, dass die farbigen Ultramikronen bei den Anpassungseffekten an die Farbe und Schwingungsrichtung des Lichts nicht beteiligt sind. Der Anteil der Ultramikronen an der Gesamtextinktion konnte noch nicht gesondert bestimmt werden, so dass wir auch noch nicht die wahre Absorption der Micelle kennen. Für ihre Bestimmung, die zur näheren Erforschung ihrer optischen Struktur notwendig ist, müssen wahrscheinlich indirekte Methoden herangezogen werden.

¹⁾ F. WEIGERT und H. POHLE, Kolloid-Ztschr. 28, 153. 1921.

Leipzig, Photochem. Abt. d. physikal.-chem. Instituts.

Mai 1929.

Photodichroismus und Photoanisotropie. V.

Farbenanpassungen in Farbstoffsystemen.

Von

Fritz Weigert und M. Nakashima.

(Mit 26 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 29.)

Mit denselben Hilfsmitteln, die in der IV. Mitteilung verwendet wurden, wurden verschiedene lichtempfindliche Farbstoffschichten untersucht. Dabei ergab sich, dass das Licht in diesen Systemen zwei ganz verschiedene Wirkungen ausüben kann, die durch die Form der dichrometrischen Kurve bei polarisierter Erregung erkannt werden können. Bei schwacher Erregung finden sehr scharfe Farbenanpassungen an, und die spezielle Form der Exinktionskurve des Farbstoffs beeinflusst die Kurven nicht. Bei starker Erregung ist die Extinktion allein massgebend für die Kurvenform und eine spezifische Wirkung der verschiedenen Farben tritt nicht ein. Die Farbenanpassungs-Effekte sind ebenso wie bei den Photochloriden von zweierlei Art, und es werden antagonistische Wirkungen des lang- und kurzwelligen Lichtes teils direkt, teils indirekt durch Analyse der Wirkung gemischten Lichtes festgestellt. Die Beziehungen der neuen Effekte zu bekannten photochemischen Eigenschaften der Farbstoffe werden diskutiert.

Die vorliegende Mitteilung¹⁾ behandelt die Farbenanpassung verschiedener Farbstoffsysteme durch Untersuchung der spektralen Verteilung der dichrometrischen Kurven. Dass die Nuance lichtempfindlicher Farbstoffe spezifisch durch die Farbe des beleuchtenden Lichts verändert werden kann, wurde zum ersten Male von GARBASSO²⁾ beobachtet. Er stellte fest, dass Cyaninschichten eine rötliche oder bläuliche Nuance annehmen, je nachdem sie mit rotem oder grünem Licht bestrahlt worden waren. Dasselbe soll für ein bestimmtes Nachtblau gelten. Diese Beobachtung einer „physiologischen Farbenanpassung“³⁾ konnte von dem einen von uns bestätigt werden⁴⁾,

¹⁾ Vgl. F. WEIGERT, I. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **3**, 377. 1928. II. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **3**, 389. 1928. III. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **4**, 83. 1929. F. WEIGERT und E. ELVEGÅRD, IV. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **4**, 239. 1929. ²⁾ G. GARBASSO, Nuov. cim. [4] **8**, 283. 1898. ³⁾ Als „physiologisch“ soll die Farbenanpassung bezeichnet werden, wenn man mit dem Auge wirklich eine Veränderung der Nuance sieht, als „photometrisch“, wenn sie sich auch merklich durch Veränderung des Extinktionsspektrums ausdrückt, und schliesslich als „dichrometrisch“, wenn sie mit den empfindlichen dichrometrischen Methoden messbar ist. ⁴⁾ F. WEIGERT, Z. Physik **5**, 410. 1921. Z. Elektrochem. **27**, 481. 1921. PFLÜGERS Arch. **190**, 177. 1921. Z. physikal. Chem. **100**, 537. 1922.

indem auf einer Cyanin-Kollodiumschicht ein lichtstarkes Spektrum abgebildet wurde. Der kleine ausgebleichene Spektralstreifen wurde nicht vollständig farblos, sondern behielt auf der roten Seite eine rötliche und auf der blauen Seite eine bläuliche Nuance bei. Dasselbe Resultat ergaben übrigens auch andere schnell ausbleichende photographische Sensibilisierungsfarbstoffe, wie Pinacyanol, Orthochrom usw. in Kollodiumschichten. Die Erscheinung wurde dann mit dem KÖNIG-MARTENSSchen Spektralphotometer quantitativ untersucht und als „photometrische Farbenanpassung“ bestätigt, so dass die Tatsache der Farbenanpassung gesichert ist. Es war nämlich von vornherein nicht ganz ausgeschlossen, dass bei der beobachteten physiologischen Farbenanpassung nur Täuschungen durch den Simultankontrast vorliegen. Denn die blau gefärbte Cyaninschicht bleicht wegen des Absorptionsmaximums im Orange und durch die stärkere Lichtkonzentration auf der roten Seite des prismatischen Spektrums künstlicher Lichtquellen in diesem Gebiet schneller aus, als auf der blauen. Bei der Beobachtung des kleinen Spektrumbildes auf blauem Grund kann daher durch den Simultankontrast die langwellige Seite etwas rötlicher oder gelblicher aussehen, als die kurzwellige, wodurch eine „physiologische“ Farbenanpassung vorgetäuscht sein könnte.

Die frühere Beobachtung, dass gerade die hier betrachteten Farbstoffe in Kollodiumschichten auch die Erscheinung des primären Photodichroismus zeigten¹⁾, erlaubte nun eine exaktere, ganz objektive Prüfung der spezifischen Wirkung der verschiedenen Strahlenarten durch Untersuchung der „dichrometrischen Farbenanpassung“. Hierunter wird wie früher die Tatsache verstanden, dass der Dichroismus bei Erregung der Schichten mit einer bestimmten Farbe, gerade für diese Farbe ein Maximum hat. Die ausgebildeten feinen Messmethoden erlaubten die Effekte bei so geringen optischen Veränderungen der Schichten quantitativ zu messen, bei denen eine „photometrische“ oder gar eine „physiologische“ Farbenanpassung überhaupt noch nicht nachweisbar ist.

Die dichrometrische Farbenanpassung wurde an Cyanin-Kollodiumschichten bei Erregung mit farbigem polarisiertem Licht durch dichrometrische Messungen in verschiedenen Spektralgebieten nachgewiesen. Es zeigte sich aber bei diesen Versuchen, dass die Farben-

¹⁾ F. WEIGERT, Vrhdlg. Physikal. Ges. 21, 486. 1919. Vgl. auch das vorhergehende Zitat.

anpassungen nicht sehr rein waren, weil bei der Erregung auch in farbigem Licht immer das ganze Cyaninmolekül durch Oxydation verschwand, so dass im ganzen vom Cyanin absorbierten Spektralgebiet ein dichroitischer Effekt auftrat. Die Vermutung, dass man hier durch Anwendung reinerer Erregungs- und Messbeleuchtung, ebenso wie bei den in der IV. Mitteilung beschriebenen Versuchen an Photochloriden, zu einfacheren Resultaten kommen würde, wird durch vorliegende Mitteilung bestätigt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Farbenanpassung der Farbstoffschichten unter bestimmten Bedingungen von ganz überraschender Schärfe ist, wenn man die lichtstarken monochromatischen Farbfilter nach CHRISTIANSEN¹⁾ zur Erregung verwendet.

Die Apparatur zur Erregung und Messung der Effekte war dieselbe, die in der vorigen IV. Mitteilung²⁾ beschrieben wurde. Der einzige Unterschied bestand darin, dass nach der Differentialmethode gearbeitet wurde, die in der II. Mitteilung³⁾ zur Messung des induzierten Photodichroismus zur Anwendung kam. Es wurde deshalb entsprechend der Fig. 5 der II. Mitteilung vor dem zu untersuchenden Objekt *O* der Fig. 1 der IV. Mitteilung an Stelle eines einfachen Nicols eine quadratische Zwischenblende, ein doppelt brechendes WOLLASTON-Prisma und ein kurzbrennweitiges Objektiv eingeschaltet, mit dem das Doppelbild der Blende auf der Platte abgebildet wurde⁴⁾. Das Aussehen des Halbschattenfeldes im Dichrometer entspricht dann der Fig. 2 der II. Mitteilung, und ebenso wie man es an den Fig. 2 und 5 der III. Mitteilung sieht, kann das Vorzeichen des Photodichroismus und sein Wechsel durch Beobachtung der Lage der hellen und dunklen Quadranten des Beobachtungsfeldes leicht festgestellt werden. Da wir aber hier primären Photodichroismus und nicht induzierten untersuchten, war es nicht erforderlich, jede Erregung an einer anderen Stelle der Schicht auszuführen⁵⁾. Man konnte daher die Verschiebungseinrichtung für die Plattenstreifen (S. 396 der II. Mitteilung) fortlassen und die immer an dieselbe Stelle der Erregungsapparatur gesetzte Schicht in mehreren Belichtungsstufen erregen und messen, wie dies in der vorigen IV. Mitteilung mit den Photochloridschichten geschehen ist. Durch Anwendung der Differentialmethode und der in der IV. Mitteilung⁶⁾ erwähnten Bequemlichkeiten bei der dichrometrischen Messung war die Durchuntersuchung eines sehr grossen Materials durch den einen von uns (N.) in relativ kurzer Zeit möglich. Eine weitere Erleichterung bedeutet die Verwendung des Spektrodensograph von GOLDBERG⁷⁾, der die Extinktionsspektren der untersuchten Systeme schnell aufzunehmen gestattete.

¹⁾ F. WEIGERT und H. STAUDE, Z. physikal. Chem. **130**, 607. 1927. E. ELVEGÅRD, H. STAUDE u. F. WEIGERT, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 149. 1929. ²⁾ Loc. cit.

³⁾ Loc. cit. ⁴⁾ Bei der Autokollimation in der Filteranordnung wurde bei diesen Versuchen kein Hohlspiegel mit Oberflächenversilberung, sondern ein plankonvexes Brillenglas mit versilberter hinterer Planfläche verwendet, da die Oberflächenversilberung in der Laboratoriumsluft leicht anliet. ⁵⁾ Vgl. II. Mitteilung, S. 393.

⁶⁾ Loc. cit., S. 243. ⁷⁾ Zitat: Z. physikal. Chem. (B) **2**, 152. 1929.

Die Wahl gerade der Cyanin-Kollodiumschichten bei den früheren Untersuchungen war mehr zufällig. Wenn auch durch Handversuche schon festgestellt war, dass die photodichroitischen Effekte bei Farbstoffen verschiedenster Art auftraten, so war zu erwarten, dass irgendwelche Farbstoffe die Effekte besonders gut zeigten. Es wurden deshalb jetzt zunächst die Absorptionsspektren von acht bekannten photographischen Sensibilisierungsfarbstoffen, und zwar ein Cyanin von Kahlbaum, und die Farbstoffe Pinachrom, Orthochrom, Pina-cyanol, Pinaflavol, Pinaverdol, Pinasaflrol und Pinachromviolett von Hoechst in Kollodium, und teilweise auch in Gelatineschichten untersucht. Ausserdem wurden einige Versuche an einigen Sensibilisierungsfarbstoffen angestellt, die noch nicht im Handel sind, und die von Herrn Dr. KÖNIG vor einigen Jahren zur Verfügung gestellt waren. Über das ganze Versuchsmaterial wird der eine von uns (N.) später ausführlich an anderer Stelle berichten, während hier nur die wesentlichen Resultate mitgeteilt werden sollen.

Die Präparation der Farbstoff-Kollodiumschichten geschah in der schon von LASAREFF¹⁾ vorgeschlagenen Weise. Die in der üblichen Weise mit 2% igem Kollodium überzogenen $\frac{9}{12}$ -Glasplatten wurden nach dem Trocknen mit einigen Kubikzentimetern einer alkoholischen Farbstofflösung übergossen. Nach 1 Minute wurde die Farbstofflösung abgegossen und die Platte im Dunkeln zum Trocknen aufgestellt. Die im folgenden angegebene Konzentration der Farbstoffe in den Kollodiumschichten bezieht sich auf die verwendete Alkohollösung. Die Gelatineplatten wurden durch Aufgiessen von 10 cm³ einer 6% igen Gelatine für Lichtfilter (Agfa) auf eine $\frac{9}{12}$ -Platte hergestellt, nachdem 1 cm³ einer alkoholischen Farbstofflösung zugesetzt war. Die angegebene Konzentration bezieht sich auf das flüssige Gemisch. Von den ziemlich gleichmässig gefärbten Platten wurden kleine Stücke abgeschnitten, deren Extinktion im Spektrodensograph und deren Dichroismus nach Erregung im Dichrometer gemessen wurde.

Die Erregung geschah zunächst mit weissem Bogenlampenlicht in der normalen Anordnung für die CHRISTIANSEN-Filter, aus der der Filtertrog entfernt war. Es wurde eine selbstregulierende Bogenlampe für 15 Amp. benutzt, und die Erregungszeit betrug 10 bis 30 Minuten.

In den folgenden Fig. 1 bis 12 ist auf der linken Seite der im Dichrometer gemessene Winkel 2α aufgetragen, der durch Multiplikation mit 0.015 den Zahlenwert für den Dichroismus D selbst ergibt²⁾. Dieselbe Skala entspricht auch der Extinktion der Schicht, die durch

¹⁾ P. LASAREFF, Ann. Phys. **24**, 662. 1907. F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 58. Leipzig 1927. ²⁾ Vgl. III. Mitteilung, S. 90.

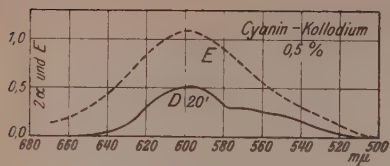


Fig. 1.

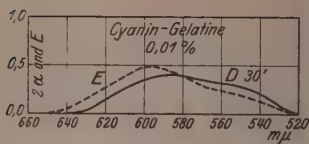


Fig. 9.

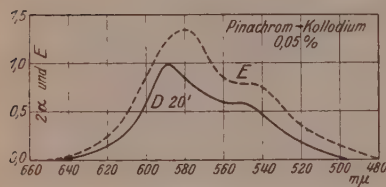


Fig. 2.

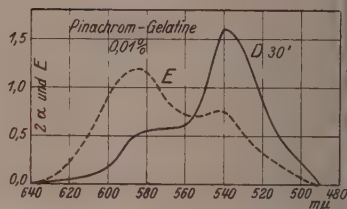


Fig. 10.

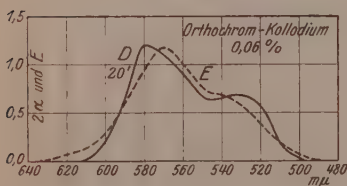


Fig. 3.

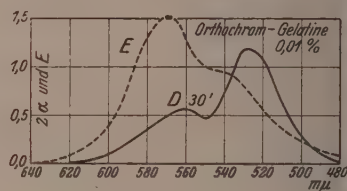


Fig. 11.

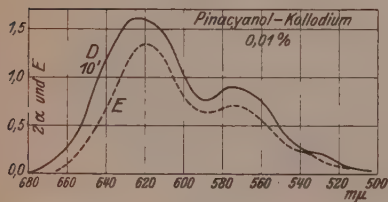


Fig. 4.

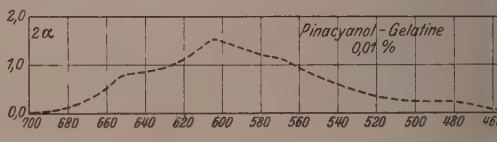


Fig. 12.

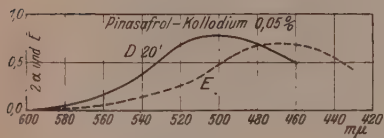


Fig. 5.

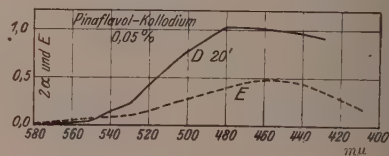


Fig. 6.

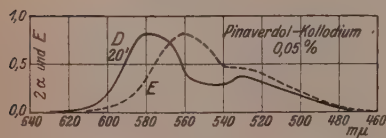


Fig. 7.

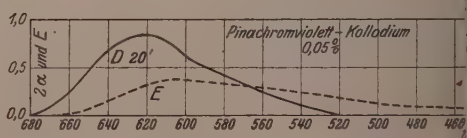


Fig. 8.

Fig. 1 bis 12. Spektraler Verlauf der Extinktion (---) und des Dichroismus (—) bei Erregung verschiedener Farbstoffschichten mit weissem Licht.

die gestrichelte Linie angegeben ist, während die ausgezogene Kurve den Dichroismus angibt. Auf der Abszissenachse sind die Wellenlängen in $m\mu$ bei der Messung verzeichnet.

Aus den Diagrammen Fig. 1 bis 8 geht hervor, dass die dichrometrische Kurve in den Kollodiumschichten annähernd parallel mit den Extinktionskurven der Farbstoffe verlaufen. Die regelmässige Verschiebung nach dem langwelligen Ende des Spektrums kann zunächst noch nicht als sicheres Anzeichen für eine Farbenanpassung betrachtet werden. Nach den Versuchen von LASAREFF¹⁾ ist allerdings eine vollständige Parallelität der Absorptionskurve mit der Ausbleichkurve, die in diesem Falle durch den Dichroismus dargestellt wird, zu erwarten, aber nur, wenn die Energie der Lichtquelle in allen Spektralgebieten die gleiche ist. Im Bogenlampenspektrum ist aber die Energie im Rot am grössten, wodurch die Verschiebung des Maximums nach Rot erklärt werden könnte.

Dass aber auch bei Weiss-Erregung schon spezifische Wirkungen der verschiedenen Spektralgebiete zur Geltung kommen, geht aus den neben den entsprechenden Fig. 1 bis 3 stehenden Diagrammen Fig. 9 bis 11 hervor, welche für die drei Farbstoffe Cyanin, Pinachrom und Orthochrom die spektrale Verteilung von Extinktion und Dichroismus in Gelatineschichten darstellen. Während für Cyanin der Unterschied gegen die Kollodiumschichten nur durch eine schwache Verschiebung des dichrometrischen Maximums nach Blau zum Ausdruck kommt, sind die Kurvenformen beim Pinachrom und Orthochrom vollkommen andere, und eine Pinacyanol-Gelatineschicht (Fig. 12) ist auch bei längerer Erregung (80 Minuten) mit weissem Licht praktisch vollkommen unempfindlich. Für einen derartigen Verlauf der dichrometrischen Kurven kann die erwähnte Erklärungsmöglichkeit nicht mehr herangezogen werden, und es müssen ausgesprochen spezifische Effekte der verschiedenen, im weissen Licht enthaltenen Farben vorliegen. Über die Ursachen des abweichenden Verhaltens von Pinacyanol, das auch bei späteren Versuchen eine Ausnahmestellung einnimmt (vgl. S. 269), müssen weitere Versuche ausgeführt werden. Die Eigenschaften dieses Farbstoffs als photographischer Sensibilisator liessen jedenfalls das abweichende Verhalten nicht erwarten. Doch zeigt der Vergleich der Fig. 12 mit Fig. 4, dass das Extinktionsspektrum des Pinacyanols in Gelatine ganz anders ist als in Kollodium.

¹⁾ LASAREFF, loc. cit.

In den folgenden Diagrammen Fig. 13 bis 18 auf S. 265 bis 267 und Fig. 20 bis 26 auf S. 270 und 271 sind die dichrometrischen Messungen bei Erregung mit einfarbigen Lichtern wiedergegeben. Sie wurden in dieser Ausführlichkeit allerdings zunächst nur an den vier Farbstoffen Cyanin, Pinachrom, Orthochrom und Pinacyanol untersucht, lassen aber schon einige wichtige Erscheinungen erkennen. Die Skala auf der linken Seite gibt wieder die Winkel 2α an, und die Abszisse die Wellenlängen. Die Erregungszeiten betrugen im allgemeinen 20, 40 und 80 Minuten, die durch die Strichelung der Kurven unterschieden wurden. Die in den Fig. 21 und 22 eingetragenen noch kürzeren Erregungszeiten sind an den einzelnen Kurven angeschrieben. Die Wellenlängen des Maximums der Erregungsgebiete ist durch Pfeile an den Kurven markiert. In den Fällen, wo das dichrometrische Maximum stark von dem Maximum der Erregung abweicht ist die Zusammengehörigkeit der beiden Maxima durch eine horizontale Linie kenntlich gemacht. Alle Diagramme enthalten noch einmal die in den Fig. 1 bis 4 und 9 bis 12 eingetragenen Extinktionskurven und die dichrometrischen Kurven nach 10 bis 30 Minuten langer weisser Erregung. Für diese beiden Kurven gilt die linke Skala nach Multiplikation mit 10.

Zunächst sollen die Fig. 13 bis 18 besprochen werden. Beim Überblick über die Diagramme fällt auf, dass die dichrometrische Farbenanpassung für Cyanin, Pinachrom und Orthochrom für Kolloidium- und Gelatineschichten besonders in den kurzwelligen Gebieten sehr scharf ist. Die Kurven sind in einigen Fällen ebenso scharf wie die Reinigung des Lichts durch die CHRISTIANSEN-Filter, die in der früheren Arbeit entnommenen Fig. 19 auf S. 268 noch einmal wiedergegeben ist. Im Rot sind die dichrometrischen Kurven, besonders für Cyanin in Kolloidium und Pinachrom in Gelatine etwas stärker verbreitert. Die Übereinstimmung des Maximums des Erregungslichts mit dem der dichrometrischen Kurven, also die Richtigkeit der Farbenanpassung, ist in einigen Fällen ganz erstaunlich gut, und in diesen Fällen findet auch bei immer länger dauernder Erregung, die bis zu 80 Minuten ausgedehnt wurde, keine Verschiebung des dichrometrischen Maximums statt. In anderen Fällen sind deutliche Verschiebungen bis etwa $20\text{ m}\mu$ nach dem kurz- oder langwelligen Ende des Spektrums vorhanden, über deren Realität noch weitere Versuche ausgeführt werden müssen. Da nämlich die in der Nähe der Zimmertemperatur liegende Temperatur der CHRISTIANSEN-Filter nicht mit einem automatischen Regulator, sondern durch Regulieren der Heizung und des Kühlwassers mit der Hand konstant gehalten wurde, sind kleine Unregelmässigkeiten nicht ganz ausgeschlossen. Es kam hier mehr auf eine möglichst vielseitig variierte Übersicht als auf Präzisionsversuche an.

Wie man aus den gleichzeitig eingezeichneten Extinktionskurven der Farbstoffsysteme ersieht, sind die für die Erregung gewählten

Farben auf alle Gebiete verteilt. Sie liegen in den Maximal- oder Minimalstellen der Kurve oder auf der lang- oder kurzwelligen Seite der Maxima. Keines dieser Gebiete zeichnet sich, abgesehen von quantitativen Unterschieden der dichrometrischen Spitzen, vor irgendeinem anderen Gebiet aus. Es konnte somit auf viel breiterer

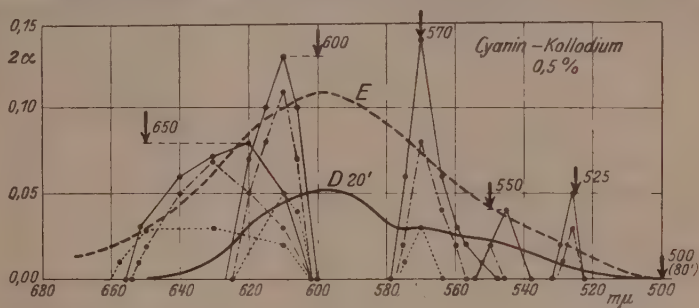


Fig. 13.

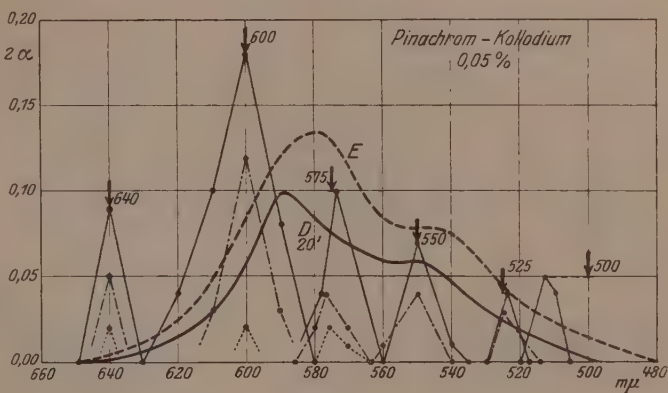


Fig. 14.

Fig. 13 und 14. Dichrometrische Kurven für Cyanin und Pinachrom in Kollodium bei Erregung mit einfarbigem Licht.

Erregungszeiten: 20 Min. (.....), 40 Min. (-----), 80 Min. (——).

Basis die frühere Beobachtung bestätigt werden, dass für die hier untersuchten Effekte das spezielle Absorptionsspektrum des lichtempfindlichen Systems seine Bedeutung vollkommen verliert. Nur die Wellenlänge des Erregungsgebiets ist für die Form der dichrometrischen Kurven massgebend,

und die Natur des Farbstoffs und des Mediums, in dem er gelöst ist, Kollodium oder Gelatine, sind in keiner Weise mitbestimmend.

In bezug auf die Empfindlichkeit, mit der die Effekte auftreten, also die Höhe der Spitzen, kommen allerdings auffallende Unterschiede vor, die nicht einfach mit der absorbierten Energie, die aus dem Extinktionsspektrum hervorgeht, in Beziehung stehen. Sie sind besonders deutlich in den Orthochrom-Gelatineschichten (Fig. 18). Hier sehen

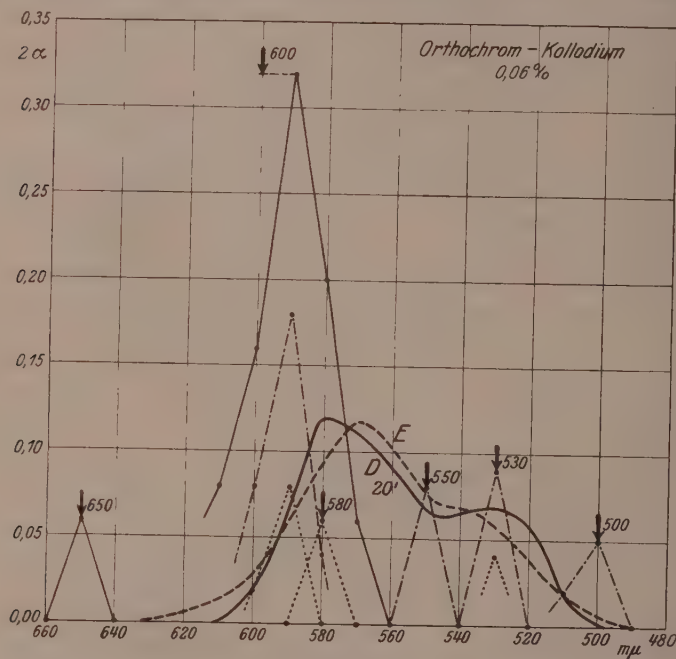


Fig. 15.

Fig. 15. Dichrometrische Kurven für Orthochrom in Kollodium bei Erregung bei einfarbigem Licht.

Erregungszeiten: 20 Min. (.....), 40 Min. (-·-·-·-), 80 Min. (—).

wir zunächst die schon bei der Weiss-Erregung besprochene Erscheinung, dass das Maximum der Empfindlichkeit, das annähernd durch die Höhe der Spitzen bei gleicher Erregungszeit ausgedrückt ist, nicht mit dem Maximum der Extinktion zusammenfällt. Dann erkennt man bei 600 $m\mu$ eine praktische Unempfindlichkeit, und im Rot, wo das System überhaupt kaum mehr absorbiert, ein erneutes Ansteigen

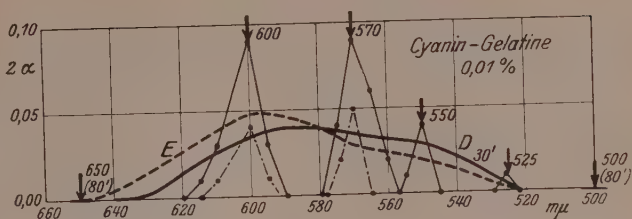


Fig. 16.

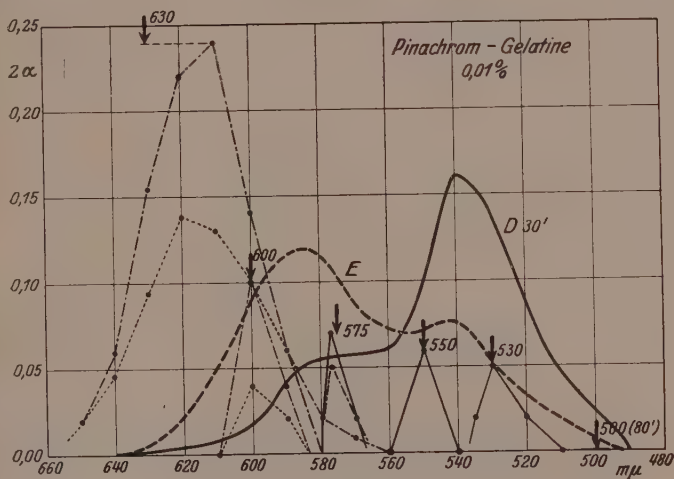


Fig. 17.

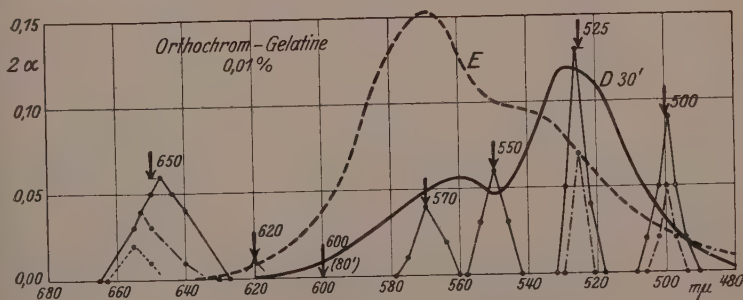


Fig. 18.

Fig. 16 bis 18. Dichromatische Kurven für Cyanin, Pinachrom und Orthochrom in Gelatine bei Erregung mit einfarbigem Licht.

Erregungszeiten: 20 Min. (.....), 40 Min. (-----), 80 Min. (—).

der dichrometrischen Empfindlichkeit. Diese Verhältnisse würden sich bei einer anderen Darstellung noch extremer zeigen lassen, wenn man nicht den Dichroismus D selbst, sondern den relativen, von der Einheit der absorbierten Energie erzeugten Dichroismus D/E betrachtet. In diesem Falle würde die Spitze im Rot eine ausserordentliche Höhe erhalten, weil in diesem Gebiet die Absorption sehr schwach ist. Auch die Verschiebung des roten Maximums in Orthochrom-Gelatine nach kürzeren Wellen mit wachsender Erregungszeit ist durch die schnellere Verarmung der wenigen im langwelligen Rot absorbierenden

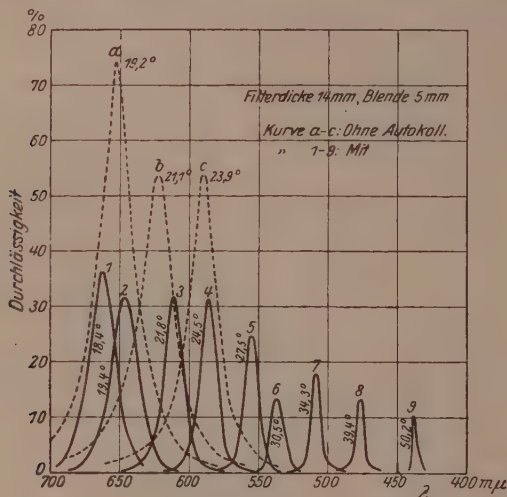


Fig. 19.

Teilchen zu erklären. Hierüber kann aber erst näheres ausgesagt werden, wenn energetische Messungen vorliegen.

Auf eine sehr merkwürdige Erscheinung in den Diagrammen ist hinzuweisen, die ausser beim Cyanin regelmässig auftritt. Es ist die Tatsache, dass rotes Licht stärkere dichroitische Effekte bewirkt, wenn es rein bei der Erregung wirkt, als wenn es mit anderen Farben gemischt ist. Dies kommt beim Vergleich der dichrometrischen Kurven mit weisser und farbiger Erregung bei Berücksichtigung des zehnmal grösseren Massstabs für die farbigen Kurven zum Ausdruck. Um hier wenigstens rohe Schätzungen ausführen zu können, wurde, wie S. 261 angegeben, die Weiss-Erregung in der normalen Filter-

anordnung ohne die CHRISTIANSEN-Filter durchgeführt, so dass man auf Grund der Fig. 19 den Anteil der verschiedenen durch die Filter gereinigten Strahlenarten abschätzen kann. Wenn die Verhältnisse „normal“ wären, müsste bei der nachgewiesenen scharfen Farbenanpassung der Systeme die Wirkung der reinen Farben in dem betreffenden Spektralgebiet entsprechend der Transparenz der Filter kleiner als sein bei Weiss-Erregung. Da die Transparenz nach den früheren Messungen der Filter vom Rot nach Blau von etwa 35 bis 10% abnimmt, müssten die dichrometrischen Spitzen der reinen Farben bei gleicher Erregungszeit ungefähr parallel mit der Weisskurve mit einer schwachen Rotverschiebung verlaufen. Das ist nun in keinem Diagramm der Fall, und man kann daraus schliessen, dass die gleichzeitige Gegenwart anderer Farben die dichrometrischen Kurven für ein bestimmtes Spektralgebiet in ausgesprochener Weise verändert. Für die roten Erregungen zeigen alle Figuren ausser Cyanin-Gelatine (Fig. 16), dass gleichzeitige Einwirkung kurzwelliger Strahlen die Entstehung des Dichroismus im Rot praktisch vollkommen verhindert. Am extremsten ist die Auslöschung der Roterregung bei weissem Licht an Orthochrom-Schichten (Fig. 15 und 18) zu beobachten. Sie wurde durch eine Anzahl Parallelversuche sicher gestellt.

Es kommen also in dieser Erscheinung deutlich antagonistische Wirkungen verschiedener Strahlenarten zum Ausdruck, wie wir sie in der IV. Mitteilung für die Photochloride kennen lernten. Aber ausser durch die viel schärfere Form der Spitzen unterscheidet sich die dichrometrische Farbenanpassung der bisher betrachteten Farbstoffe von den Photochloriden durch die vollkommene Abwesenheit der inversen Effekte, die auch bei den älteren Versuchen des Einen von uns (loc. cit.) niemals beobachtet wurden.

Diese Unterschiede fallen aber bei einem einzigen der untersuchten Farbstoffe fort, und die dichrometrischen Farbenanpassungen von Pinacyanol-Kollodium können als typisch „photochloridähnlich“ bezeichnet werden. Dies lehrt ein Blick auf die etwas verwirrende Fig. 20, die für 80 Minuten farbige Erregung, ganz analog wie die bisher diskutierten Diagramme 13 bis 18 gezeichnet wurde, und die in den Fig. 21 bis 26 auf S. 271 für verschiedene Erregungsfarben aufgestellt wurde. Sie enthalten alle ausserdem noch die Extinktionskurve und die dichrometrische Kurve für weisses Licht in zehnmal kleinerem Massstab.

Die bisher auffallende scharfe Spitzenform der dichrometrischen Kurven bei Erregung mit reinem Licht ist für Rot (640 $m\mu$, Fig. 21) und Orange (600 $m\mu$, Fig. 22) nicht mehr vorhanden. Wir sehen viel mehr, dass sich in gewisser Weise die Form der Extinktionskurve

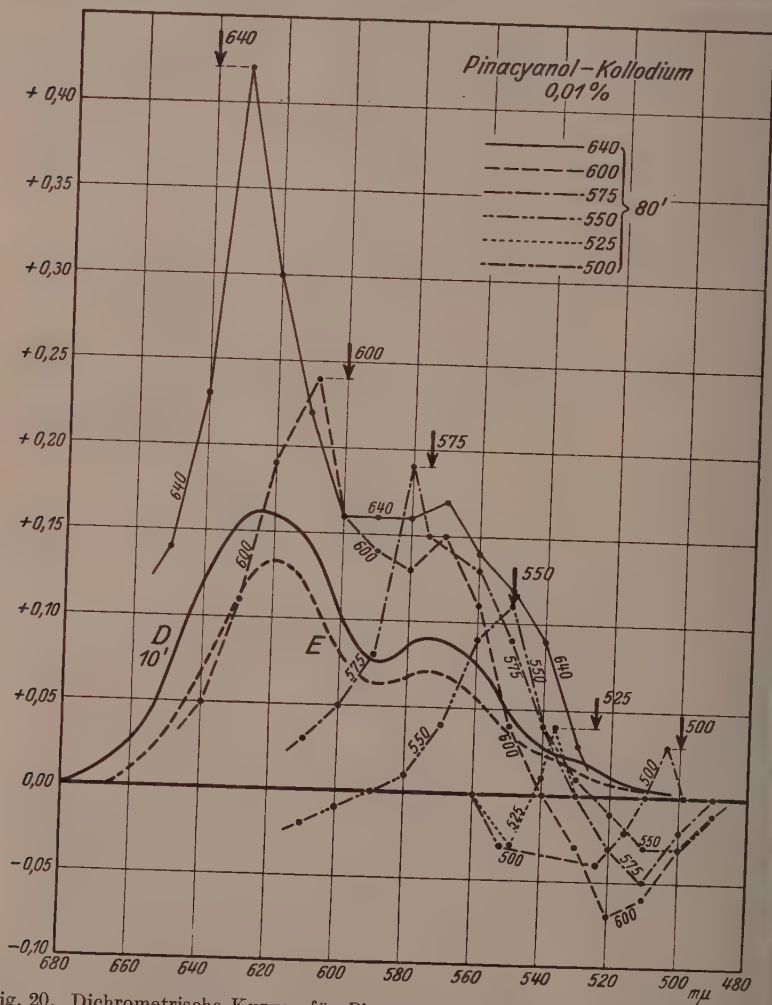


Fig. 20. Dichrometrische Kurven für Pinacyanol-Kollodium bei Erregung mit einfarbigem Licht in demselben Massstab wie Fig. 13 bis 18. Nur die Kurven für 80 Min. lange Erregung sind eingetragen. Vgl. auch Fig. 21 bis 26.

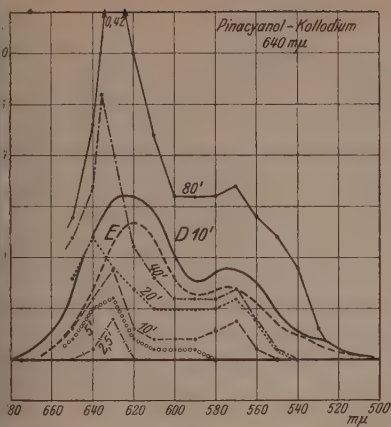


Fig. 21.

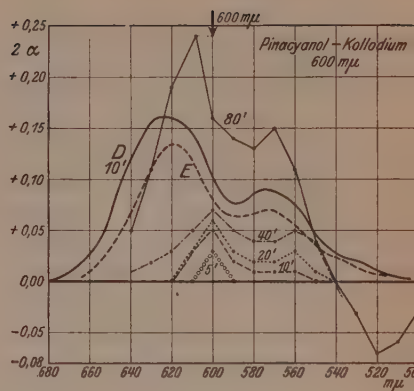


Fig. 22.

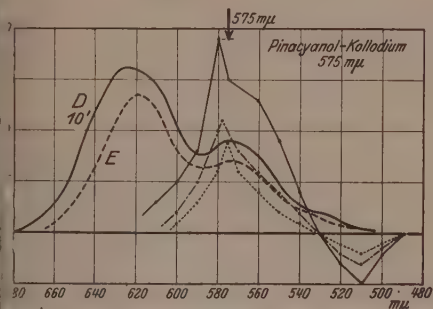


Fig. 23.

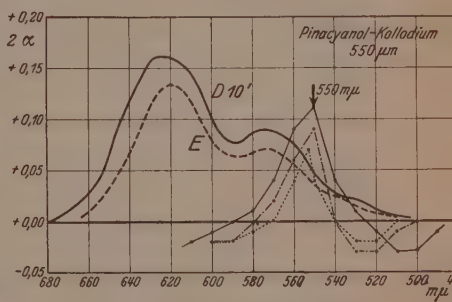


Fig. 24.

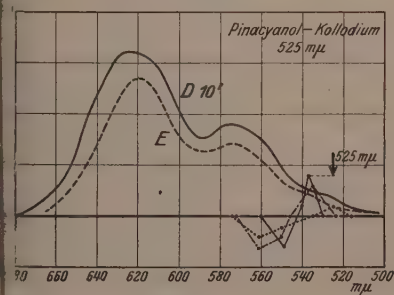


Fig. 25.

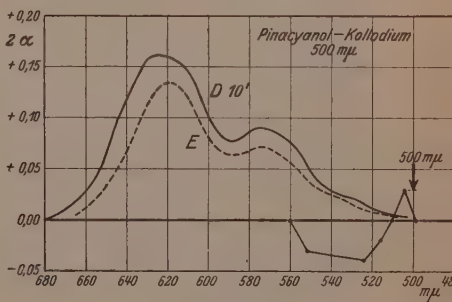


Fig. 26.

Fig. 21 bis 26. Dichrometrische Kurven für Pinacyanol-Kolloidum bei Erregung mit verschiedenen einfarbigen Lichtern. Die Erregungszeiten sind durch die Strichelung unterschieden (wie bei Fig. 13 bis 18). Die Kurven für 80 Min. sind schon in grösserem Massstab in Fig. 20 eingetragen. Die Diagramme entsprechen denjenigen der IV. Mitteilung für Photochlorid.

auch in den dichrometrischen Kurven andeutet. Dies ist aber nur bei längerer Erregung der Fall. Um dies deutlich zu machen, sind für diese Farben auch dichrometrische Kurven bei kürzerer Erregung von 2·5, 5 und 10 Minuten aufgenommen worden, die ganz analog wie die entsprechenden Kurven bei den anderen untersuchten Farbstoffen verlaufen. Schon bei 5 Minuten Erregung mit Rot und bei 10 Minuten Erregung mit Orange macht sich aber das Nebenmaximum der Extinktion in der Gegend von $570\text{ m}\mu$ bemerkbar, das mit zunehmender Erregungszeit immer deutlicher wird. Es ist aber interessant, dass das Hauptmaximum der dichrometrischen Kurven bei langer Erregung in beiden Fällen nicht übereinstimmt, sondern mit den Erregungsfarben zusammenfällt.

Im Orange (Fig. 22) konnte bei 80 Minuten langer Erregung schon eine ausgesprochene Negativierung des Dichroismus in den kurzwelligeren Farben beobachtet werden. Wenn die Erregungsfarbe dann nach Gelb ($575\text{ m}\mu$) überging (Fig. 23), das ungefähr dem Nebenmaximum der Absorptionskurve entspricht, veränderte die Form der dichrometrischen Kurve ihre Gestalt. Es entstehen wie bei den anderen bisher betrachteten Farbstoffen mit richtiger Farbenanpassung dichrometrische Spitzen, die allerdings erheblich breiter sind wie früher. Daneben bilden sich negativ dichroitische Effekte im Grün aus. Im Gelbgrün ($550\text{ m}\mu$, Fig. 24) werden die Spitzen schärfer, aber jetzt entstehen auch inverse Effekte im langwelligen Nachbarggebiet, die bei Erregung mit reinen grünen Farben (525 und $500\text{ m}\mu$, Fig. 25 und 26) allein neben der etwas nach Rot verschobenen Farbenanpassung übrig bleiben.

Es kommen also bei Pinacyanol-Kollodium ganz analoge Typen von dichrometrischen Kurven vor, wie bei den Photochloriden, die dort als „Farbenanpassungen I. und II. Art“ unterschieden wurden. Farbenanpassung I. Art findet für alle Farben statt, die etwa auf der langwelligen Seite des Extinktionsminimums liegen und Farbenanpassung II. Art auf der kurzwelligen Seite. Ein eigentliches Indifferenzgebiet, wie bei den Photochloriden zwischen den beiden antagonistisch wirkenden Spektralregionen konnte allerdings nicht aufgefunden werden.

In Pinacyanol-Gelatineschichten wurde, ebenso wie bei Erregung mit weissem Licht, auch in einfarbigem Licht keine Spur von dichroitischen Effekten beobachtet.

Diskussion.

In den vorliegenden Versuchen wurde an einem grösseren Material eine Regelmässigkeit bestätigt, die sich schon aus Versuchen an Cyanin-Kollodiumschichten bei der früheren noch unvollkommenen Methodik zur Untersuchung des Photodichroismus ergab:

Die spektrale Verteilung der optischen Anfangsveränderung eines lichtempfindlichen Farbstoffsystems in schwachem Licht ist in erster Linie abhängig von der Farbe der erregenden Strahlung und unabhängig von der Form des Absorptionsspektrums und der chemischen Natur des Farbstoffs.

Bei Erregung mit Licht bestimmter Farbe sehen die dichrometrischen Kurven bis auf quantitative Unterschiede gleichartig aus, das Maximum des Dichroismus fällt ungefähr mit dem Maximum des erregenden Spektralgebiets zusammen und es findet eine dichrometrische Farbenanpassung statt, die als der erste Vorläufer einer wirklich sichtbaren „physiologischen“ Farbenanpassung definiert wurde. Dieser Regel fügen sich ohne Einschränkung die Farbstoffe Cyanin, Pinachrom und Orthochrom in Kollodium und Gelatine für alle Erregungsfarben von Rot bis Blaugrün. Eine Ausnahme bildet die Farbenanpassung in Pinacyanol-Kollodiumschichten für Rot und Orange bei längerer Erregung, da sich für die mit diesen Farben erhaltenen dichrometrischen Kurven Einflüsse des Absorptionsspektrums des Farbstoffs zeigen, die aber in den kurzwelligen Farben nicht mehr erscheinen.

Für die Anfangswirkungen des Lichts in den Farbstoffschichten gelten also ganz analoge Regeln wie in den Photochloridsystemen, deren dichrometrische Farbenanpassungen in der vorigen Mitteilung beschrieben wurden. Unterschiede ergeben sich aber bei der feineren quantitativen Untersuchung der Erscheinung. Sie sind am geringsten beim Pinacyanol-Kollodium. In diesem Farbstoffsystem wurden dieselben charakteristischen Kurventypen im lang- und kurzwelligen Licht aufgefunden, die wir bei den Photochloriden als „Farbenanpassung I. und II. Art“ bezeichnet haben. Es fehlte aber das charakteristische Indifferenzgebiet der Photochloride in den mittleren Spektralgebieten. Jedenfalls zeigte aber das Auftreten von negativem Dichroismus auf verschiedenen Seiten des dichrometrischen Maximums, dass den lang- und kurzwelligen Strahlen antagonistische Wirkungen wie bei den Photochloriden zukommen.

Die Unterschiede der dichrometrischen Kurven in den drei anderen Farbstoffen Cyanin, Pinachrom und Orthochrom gegen die Photochloridkurven sind grösser, weil überhaupt keine negativen Effekte auftreten, so dass sich rein äusserlich die Farbenanpassung im langwelligen Spektralgebiet nicht von der im kurzwelligen unterscheidet. Dass aber auch in diesen Fällen antagonistische Wirkungen der verschiedenen Farben vorhanden sind, geht indirekt aus der Beobachtung hervor, dass in gemischtem (weissem) Licht die Ausbildung des Dichroismus im Rot weitgehend unterdrückt wird, der in reinem Rot deutlich in die Erscheinung tritt.

Man kann daher mit grosser Wahrscheinlichkeit sagen, dass in allen lichtempfindlichen Systemen, welche die Erscheinung des Photo-dichroismus zeigen, die Wirkung des Lichts dieselbe ist, und dass es nur nötig sein wird, die Versuchsbedingungen etwas abzuändern, um in allen Fällen bei Erregung mit Licht der gleichen Farbe dieselbe Form der dichrometrischen Kurven zu erhalten. Dass nämlich geringe Veränderung des Zustands der Systeme von Einfluss auf die dichrometrischen Kurven ist, geht aus früheren Versuchen des Einen von uns hervor. Es zeigte sich, dass mit abnehmender Konzentration des Farbstoffs in den Schichten die Farbenanpassungseffekte immer deutlicher wurden. Ebenso hat der Sauerstoffgehalt der umgebenden Atmosphäre einen Einfluss. Diese Bedingungen wurden aber bei den vorliegenden Versuchen in reinem Licht noch nicht variiert. Bei geeigneter Wahl werden wahrscheinlich auch die quantitativen Unterschiede der dichrometrischen Kurven in den einzelnen Fällen fortfallen.

Einen weiteren Einfluss zeigte die verlängerte Zeitdauer der Erregung oder eine Verstärkung der Intensität der Erregungsstrahlung. Sie bewirkte bei den Photochloriden eine Verschlechterung der Farbenanpassung: Das Maximum der Erregungsfarbe und des Dichroismus treten nicht mehr zusammen. Bei den Cyanin-Kollodiumschichten wurde früher dasselbe beobachtet. Die dichrometrischen Kurven verliefen bei langer Erregung mit verschiedenen Farben schliesslich alle annähernd parallel mit der Extinktionskurve. Gleichzeitig bleichte aber die gefärbte Schicht aus und die Fig. 21 und 22 zeigen dieselbe Tendenz auch für Pinaeyanol-Kollodium. Die Art der optischen Veränderung der Farbstoffschicht wird also bei starker Erregung grundsätzlich von der bei schwacher Erregung verschieden:

Die spektrale Verteilung der optischen Veränderung eines lichtempfindlichen Farbstoffsystems in starkem

Licht ist in erster Linie abhängig von der Form des Absorptionsspektrums und unabhängig von der Farbe der erregenden Strahlung.

Dies ist nun genau die Beschreibung, welche bisher immer für den Ablauf photochemischer Reaktionen in Farbstoffsystemen gegeben wurde, die durch den spektralen Verlauf ihrer Bleichungswerte untersucht wurden. Am vollständigsten hat TRENDELENBURG¹⁾ die Veränderungen des Sehpurpurs untersucht und LASAREFF²⁾ Kolloidumschichten photographischer Sensibilisierungsfarbstoffe. In beiden Fällen war die spektrale Verteilung der Bleichungswerte immer parallel mit der Form des Absorptionsspektrums und die Wirkung der verschiedenen Farben war unspezifisch nur durch die in den betreffenden Spektralgebieten absorbierte Strahlungsenergiemenge bedingt.

Für dieselben Arten von Farbstoffen, die LASAREFF untersucht hat, und wie in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden soll, auch für den Sehpurpur, wurden in den Anfangsstadien der Erregung die vollständig anderen Regelmässigkeiten der dichrometrischen Farbenanpassung gefunden. Wir müssen also hieraus schliessen, dass in lichtempfindlichen Farbstoffsystemen zwei ganz verschiedene Vorgänge bei der Einwirkung des Lichts eintreten können, die durch die Methoden des Photodichroismus voneinander zu trennen sind, wenn man die Versuchsbedingungen günstig wählt.

Der eine Vorgang, den allein die früheren Beobachter gemessen haben, ist photochemisch und unspezifisch. Der Farbstoff verschwindet durch einen chemischen Vorgang, der wahrscheinlich hauptsächlich in einer Oxydation besteht. Dabei findet eine Ausbleichung statt, die im ganzen Spektrum parallel mit dem Absorptionsspektrum verläuft. Den anderen Vorgang halten wir in Analogie zu den Ergebnissen bei den Photochloriden für nicht chemisch. Wir sehen in ihm vielmehr eine mechanische Micellardeformation, deren Natur am Schluss der IV. Mitteilung eingehend diskutiert worden ist. Das etwas verschiedene Verhalten der in dieser Mitteilung beschriebenen Farbstoffsysteme sehen wir als Anzeichen dafür an, dass die spezifischen Farbenanpassungseffekte nicht ganz rein zur Beobachtung kommen, sondern mehr oder weniger durch die unspezifischen photochemischen Wir-

¹⁾ W. TRENDELENBURG, Z. Psychol. u. Physiol. **37**, 35. 1904. ²⁾ P. LASAREFF, Ann. Phys. **24**, 661. 1907. **37**, 812. 1912. Z. physikal. Chem. **78**, 657. 1912. **98**, 94. 1921.

kungen verunreinigt sind. Die reinliche Trennung beider Effekte wird bei den Farbstoffsystemen kaum so gut möglich sein, wie bei den Photochloriden, weil das Silber viel edler ist, als ein Farbstoffmolekül.

Der Aufbau der Micelle, deren Deformation durch polarisiertes Licht optisch zu verfolgen ist, unterscheidet sich natürlich in den verschiedenen Systemen. Bei den Photochloriden bestehen sie aus Silber als färbenden Bestandteil, Halogensilber und einem Bindemittel, das aber nicht unbedingt erforderlich ist. Bei den Farbstoffsystemen sind die färbenden Bestandteile zweifellos die Moleküle des betreffenden Farbstoffs, die sich in enger Packung untereinander und mit den Molekülen des Bindemittels optisch beeinflussen und in ihrer Gesamtheit das Micell ausmachen. Durch diese optische Beeinflussung wird das Absorptionsspektrum des reinen Farbstoffs etwas verändert. Dies geht aus einigen früheren Handversuchen hervor, nach denen die Farbnuance von Cyanin-Kollodiumschichten mit der Konzentration des Farbstoffs variabel ist. Sie geht mit abnehmender Menge des Farbstoffs von Blauviolett nach Blaugrün über.

Zum Schluss noch eine Bemerkung über die oben erwähnten, starken, in bezug auf die Farbe unspezifischen dichroitischen Effekte bei starker Erregung, die sich auch beim Pinacyanol bemerkbar machten, und an Cyanin-Kollodium früher nicht leicht zu deuten waren. Denn die fehlende Anpassung an die Farbe müsste eigentlich auch für die Schwingungsrichtung gelten. Die neuen Beobachtungen über den induzierten Photodichroismus, die in der I., II. und III. Mitteilung besprochen wurden, lassen es nun möglich erscheinen, dass die chemische Ausbleichreaktion, die am Farbstoffmolekül selbst angreift, ein „induzierter“ Prozess ist, wie die chemische Abscheidung von Silber in den photographischen Schichten. Die Erfahrungen über den induzierten Photodichroismus haben aber gelehrt, dass er keine dichrometrische Farbenanpassung zeigt.

Die Versuche werden in den mehrfach angedeuteten Richtungen mit einfarbigem und gemischtem Licht fortgesetzt und zunächst auf die biologisch wichtigen Farbstoffe Sehpurpur und Chlorophyll übertragen.

Bei dieser Untersuchung wurden einige Hilfsmittel verwendet, die dem einen von uns (W.) vom Kaiser Wilhelm-Institut für Physik in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt waren.

Leipzig, Photochem. Abt. d. physikal.-chem. Instituts.

Juni 1929.

Über Kristallstrukturen einiger binärer Verbindungen der Platinmetalle II.

Von

L. Thomassen.

(Eingegangen am 15. 5. 29.)

Verbindungen zwischen Platinmetallen und anderen Elementen werden hergestellt und ihre Kristallstrukturen untersucht. Es wird gezeigt, dass drei der hier behandelten Substanzen Pyritstruktur und eine Nickelarsenidstruktur besitzen, und ihre Gitterkonstanten werden angegeben. Eine Präzisionsmessung von $PtAs_2$ ist ausgeführt.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der in Angriff genommenen Aufgabe¹⁾, Kristallstrukturen der binären Verbindungen der Platinmetalle mit anderen Elementen zu untersuchen.

Die Herstellung der Verbindungen geschah nach der früher beschriebenen Methode (Zusammenschmelzung der Komponenten im evakuierten, abgeschmolzenen Quarzröhrchen mit nachfolgendem langen Tempern). Die Verbindungen wurden unter dem Binokularmikroskop untersucht, daneben wurden auch von den kleinen Schmelzkugeln polierte Schliffe angefertigt, die nach den von SCHNEIDERHÖHN beschriebenen optischen Methoden untersucht wurden. Wenn es sich gezeigt hatte, dass die Substanzen homogen waren, wurden Pulverdiagramme davon aufgenommen. Es waren leider in den hergestellten Präparaten keine einzelnen Kristalle oder Spaltstücke zu finden, die geometrisch orientiert werden konnten, so dass eine Untersuchung nach anderen röntgenographischen Methoden nicht möglich war.

Substanzen des Pyrittypus.

Wie bekannt, kristallisiert Pyrit im regulären System mit vier Molekülen im Elementarbereich und gehört der Raumgruppe T_h^2 an. Die Koordinaten der Fe -Atome sind:

$$000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2},$$

die der S -Atome:

$$u u u; u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u}; \bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u; \frac{1}{2} - u, \bar{u}, \frac{1}{2} + u; \\ \bar{u} \bar{u} \bar{u}; \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, u; u, \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}; \frac{1}{2} + u, u, \frac{1}{2} - u.$$

¹⁾ L. THOMASSEN, Z. physikal. Chem. 135, 388. 1928. (B) 2, 349. 1929.

In den bekannten Strukturen liegen die angegebenen Werte von u rund $\frac{3}{8} = 0.375$. In der ersten zitierten Arbeit wurde für $PdSb_2$ $u = 0.38$ als wahrscheinlichster Wert gefunden, und dieser Wert ergibt auch bei den hier untersuchten Substanzen gute Übereinstimmung zwischen geschätzten und berechneten Intensitäten. In der vorigen Arbeit wurde gezeigt, dass die Werte der berechneten Intensitäten eine bessere Übereinstimmung mit den geschätzten ergeben, wenn die bei der gewöhnlichen Berechnung der Intensitäten berücksichtigten Polarisationsfaktor und LORENTZ-Faktor weggelassen werden. In den Tabellen sind, wenn die Reflexionen mehrerer Flächen auf dieselbe Stelle fallen, nur eine Fläche aufgeführt. Z. B. fallen die Reflexionen von 3 3 3 und 5 1 1 zusammen, aber in den Tabellen findet man nur 3 3 3. Es ist selbstverständlich, dass dieses Zusammenfallen bei der Berechnung der Intensitäten berücksichtigt worden ist.

$PtAs_2$. Das Mineral Sperrylith hat angenähert die Zusammensetzung $PtAs_2$. Man findet in der Literatur mehrere Bestimmungen der Gitterkonstante des Sperryliths. DE JONG¹⁾ gibt $a = 5.92 \text{ \AA}$, RAMSDELL²⁾ 5.94 \AA , während AMINOFF und PARSONS³⁾ 6.00 \AA gefunden haben. Endlich hat RAMSDELL⁴⁾ künstliches $PtAs_2$ hergestellt, welches sich als identisch mit dem natürlichen Sperrylith erwies und die Gitterkonstante $a = 5.96 \text{ \AA}$ hatte. In Anbetracht dieser grossen Unterschiede erschien es wünschenswert, noch einmal künstliches $PtAs_2$ herzustellen und eine Präzisionsaufnahme mit Steinsalz zu machen.

$PtAs_2$ hat theoretisch 56.56% Pt . Die Komponenten reagieren beim Erwärmen unter starker Wärmeentwicklung, wobei die Substanz zu einem Klumpen zusammensintert, aber zum Schmelzen nicht gebracht werden kann. Nach einem 3tägigen Tempern zeigt sich der Stoff als eine halbgeschmolzene graue Masse mit knollenförmiger Entwicklung der Oberfläche. Einzelne reflektierende Flächen können beobachtet werden, aber keine Formen. Lange dünne metallene Fäden scheinen in Hohlräumen gebildet zu sein, aber deren Menge war sehr klein.

Die Ausmessung eines Diagramms von dem Stoffe, mit Steinsalz zugesetzt, ist in der Tabelle 1 gegeben.

Es wurde auch versucht, eine Verbindung $PtAs$ herzustellen, aber der Schliff zeigt, dass man ein Gemenge von zwei Stoffen hat. Der

¹⁾ W. F. DE JONG, *Physica* 5, 292. 1925. ²⁾ L. S. RAMSDELL, *Amer. Mineralogist* 10, 281. 1925. ³⁾ G. AMINOFF und L. PARSONS, *Univ. Toronto Stud. Geol. Ser.*, Nr. 26. 1928. ⁴⁾ L. S. RAMSDELL, *Amer. Mineralogist* 12, 79. 1927.

Tabelle 1. $PtAs_2$ + Steinsalz.Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1.934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.40 mm.

2d—s mm	2 φ roh	Steinsalz		2 φ korr.	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Inten- sität gesch.
		hkl	2 φ theor.					
33.3	33.24			32.64	1 1 1	0.0790	0.0791	1
37.1	37.03	β 2 0 0	36.32					2
38.7	38.63			37.91	2 0 0	0.1055	0.1054	2
41.0	40.93	2 0 0	40.20					4
43.6	43.52			42.74	2 1 0	0.1312	0.1318	1
47.7	47.61			46.79	2 1 1	0.1577	0.1581	1
53.3	53.20	β 2 2 0	52.30					2
55.7	55.60			54.69	2 2 0	0.2110	0.2108	2
59.2	59.09	2 2 0	58.16					9
66.2	66.08			65.16	3 1 1	0.2900	0.2899	8
69.5	69.37			68.45	2 2 2	0.3163	0.3162	1
74.1	73.97	2 2 2	73.06					3
75.9	75.76			74.84	3 2 1	0.3693	0.3689	2
83.5	83.35			82.42	β 4 2 0	0.4340	0.4328	1
87.9	87.74	4 0 0	86.84					3
89.5	89.34	β 4 2 0	88.34					2
91.2	91.03			90.05	3 3 1	0.5001	0.5006	3
94.4	94.13			93.11	4 2 0	0.5271	0.5270	2
97.5	97.22			96.15	4 2 1	0.5536	0.5534	1
101.7	101.51	4 2 0	100.42 ²⁾					7
106.6	106.41			105.30	4 2 2	0.6319	0.6324	5
114.0	113.79			112.67	β 4 4 0	0.6927	0.6925	2
116.0	115.79	4 2 2	114.66					7
116.4	116.19			115.06	3 3 3	0.7118	0.7115	10
123.2	122.98			121.85	5 2 0	0.7639	0.7642	2

$$\sin^2 \varphi = 0.02635 (h^2 + k^2 + l^2). \quad a = 5.957 \pm 0.003 \text{ \AA}.$$

eine scheint isotrop zu sein, und ist wohl $PtAs_2$, während der andere, der doppelbrechend ist, ziemlich sicher die Phase Pt_3As_2 darstellt¹⁾.

$PdAs_2$ hat theoretisch 41.59% Pd . As und Pd reagieren unter starker Wärmeentwicklung, wenn sie erhitzt werden, und der neu entstandene Stoff schmilzt bei 600° bis 700°. Der kleine Klumpen ist metallglänzend mit Fazetten. Es war indessen nicht möglich, die Flächen zu identifizieren. Der Schliff zeigt, dass die Substanz isotrop und sehr homogen ist, indem nur zwei kleine, stark gelbe Einschlüsse bemerkt wurden. Die Härte ist 5.5 und der Stoff ist nicht ferromagnetisch. Die Ausmessung zweier Diagramme mit und ohne Steinsalz ist in den Tabellen 2 und 3 gegeben. Bei der Berechnung der Intensitäten ist als relatives Streuvermögen für Pd und As 7 bzw. 5 angenommen.

¹⁾ K. FRIEDRICH und A. LEROUX, Metallurgie 5, 148. 1908. ²⁾ Koinzidenz mit β 333.

Tabelle 2. $PdAs_2$ + Steinsalz. Fe -Strahlung. $\lambda_\alpha = 1.934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.85 mm.

$2d-s$ mm	2φ roh	Steinsalz		2φ korr.	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Inten- sität gesch.
		hkl	2φ theor.					
37.4	37.04	$\beta 200$	36.32	37.82	200	0.1051	0.1050	1
39.0	38.63							2
41.4	41.01		40.20					4
43.7	43.29	200		42.47	210	0.1312	0.1312	2
48.1	47.64			46.82	211	0.1579	0.1574	2
53.6	53.09		52.30					1
56.0	55.46	$\beta 220$		54.64	220	0.2105	0.2099	2
59.6	59.03		58.16					5
66.6	65.97			65.13	311	0.2897	0.2886	4
73.0	72.30	222		71.44	320	0.3408	0.3411	2
74.6	73.89		73.06					2
76.2	75.47			74.58	321	0.3671	0.3174	2
88.6	87.76	400	86.84					1
94.8	93.89			92.76	420	0.3540	0.5248	2
97.8	96.86			95.70	421	0.5497	0.5510	2
101.2	100.23	$\beta 422$	99.54					2
102.6	101.62		100.42					5
107.2	106.18			104.97	422	0.6292	0.6298	3
114.7	113.60	422		112.38	$\beta 440$	0.6904	0.6896	1
117.0	115.88		114.66 ¹⁾					7
123.9	122.71			121.49	520	0.7612	0.7610	3
127.4	126.18			124.96	521	0.7865	0.7872	1
135.5	134.19			132.97	440	0.8408	0.8497	6

$$\sin^2 \varphi = 0.02624 (h^2 + k^2 + l^2). \quad a = 5.970 \pm 0.004 \text{ \AA}.$$

Tabelle 3. $PdAs_2$. Fe -Strahlung. $\lambda_\alpha = 1.934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 58.25 mm.

$2d-s$ mm	2φ korr. 1.00°	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Intensität	
					gesch.	ber.
33.7	32.14	111	0.0766	0.0787	1	0.8
35.6	34.02	$\beta 200$	0.0856	0.0862	1	0.7
39.5	37.85		0.1052	0.1050	4	4.8
43.9	42.18		0.1295	0.1312	5	7.6
48.3	46.51	211	0.1559	0.1574	5	9.5
50.6	48.77	$\beta 220$	0.1705	0.1724	1	1.4
56.4	54.47		0.2094	0.2099	5	9.4
60.2	58.21					
63.0	60.96	$\beta 311$	0.2366	0.2371	4	5.7
67.0	64.89			0.2361		0.2
68.7	66.55					
70.3	68.14	$\beta 222$	0.2573	0.2586	1	1.0
73.6	71.39	311	0.2878	0.2886	8	38.0
77.9	74.62	$\beta 321$	0.3010	0.3017	2	3.0
84.4	82.01	222	0.3138	0.3149	2	6.3
		320	0.3404	0.3311	4	11.2
		321	0.3674	0.3674	5	19.4
		$\beta 420$	0.4305	0.4310	1	2.3

¹⁾ Koinzidenz.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$2d-s$	2φ korr. 1.00°	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Intensität	
					gesch.	ber.
87.0	84.56	$\beta 421$	0.4526	0.4526	1	2.5
89.3	86.82	411	0.4723	0.4723	1	0.2
92.3	89.78	331	0.4981	0.4986	2	6.4
95.4	92.72	420	0.5237	0.5248	4	15.7
98.4	95.77	421	0.5502	0.5510	4	16.5
101.4	98.72	332	0.5758	0.5773	3	9.2
102.0	99.31	$\beta 333$	0.5809	0.5819	4	8.0
107.3	104.53	422	0.6254	0.6298	5	19.0
115.2	112.29	$\beta 440$	0.6896	0.6896	2	8.0
117.4	114.46	333	0.7070	0.7085	10	57.0

$$\sin^2 \varphi = 0.02624 (h^2 + k^2 + l^2). \quad a = 5.97 \text{ \AA.}$$

Bei dem Zusammenschmelzen von 50 Atomprozent *Pd* und 50 Atomprozent *As* wurde ebenfalls eine Wärmeentwicklung bemerkt. Der Stoff gleicht sehr dem *PdAs₂*. Bei der Untersuchung des Schliffes zeigte sich, dass die Substanz aus zwei verschiedenen Komponenten besteht.

PtP₂ hat 75.86% *Pt* und entsteht, wenn Platin in Phosphordampf bis ungefähr 500° erhitzt wird¹⁾. In dieser Untersuchung wurde die Verbindung in der üblichen Weise in einer Quarzröhre hergestellt. Die Vereinigung geht unter Wärmeentwicklung vor sich. Ein Teil des Phosphors destilliert ab, bevor der Klumpen zum Schmelzen gebracht werden kann, was mit der Beobachtung von GRANGER stimmt, indem er gefunden hat, dass sich bei 600° *Pt₃P₅* und bei noch höheren Temperaturen *Pt₂P* bildet. Nach dem Tempern besteht der Stoff aus halbgeschmolzenen grauen Klumpen. Der Bruch ist nahe an der Oberfläche gröber kristallinisch als im Innern. Der Schliff zeigt, dass der Stoff ziemlich homogen ist, indem nur kleinere Mengen eines gelben Stoffes ganz fein zwischen die isotrope, graublaue Hauptmasse verteilt sind. Dies ist besonders der Fall in der Mitte des Klumpens, während der Rand ziemlich frei davon ist. Die Härte ist 6 und der Stoff ist nicht ferromagnetisch.

Ausmessungen von Diagrammen dieses Stoffes mit und ohne Steinsalz sind in den Tabellen 4 und 5 gegeben. Das Streuvermögen für *Pt* und *P* wird als 5 bzw. 1 angenommen.

¹⁾ SCHRÖTTER, Sitzber. Akad. Wiss. Wien **2**, 303. 1849. A. GRANGER, Ann. Chem. Phys. **14**, 86. 1898.

Tabelle 4. PtP_2 + Steinsalz. Fe -Strahlung. $\lambda_\alpha = 1.934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.40 mm.

$2d-s$ mm	2φ roh	Steinsalz		2φ kor.	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Inten- sität gesch.
		hkl	2φ theor.					
34.7	34.64	$\beta 200$	36.32 ¹⁾	34.16	111	0.0863	0.0869	2
36.7	36.63		40.20 ¹⁾					2
40.8	40.73	200						5
52.9	52.80	$\beta 220$	52.30					2
58.2	58.09	220		57.56	220	0.2318	0.2316	3
58.8	58.69		58.16					4
62.1	61.99	400		61.45	$\beta 311$	0.2610	0.2616	2
69.4	69.27			68.69	311	0.3183	0.3185	6
73.0	72.87	222		72.26	222	0.3477	0.3474	2
73.8	73.67		73.06					2
85.4	85.25	$\beta 420$		84.57	$\beta 331$	0.4527	0.4518	1
87.7	87.54		86.84					2
89.2	89.04		88.34					1
96.6	96.42	420		95.63	331	0.5491	0.5501	5
100.0	99.82			99.01	420	0.5783	0.5789	5
101.4	101.24		100.42					5
107.6	107.41	422		106.58	$\beta 333$	0.6427	0.6421	3
114.0	113.79			112.96	422	0.6950	0.6948	5
115.7	115.49		114.66					5
125.5	125.27			124.44	333	0.7828	0.7817	7

$$\sin^2 \varphi = 0.02895 (h^2 + k^2 + l^2). \quad \alpha = 5.683 \pm 0.004 \text{ \AA}.$$

Tabelle 5. PtP_2 . Fe -Strahlung. $\lambda_\alpha = 1.934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.85 mm.

$2d-s$ mm	2φ kor. 1.10°	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Intensität	
					gesch.	ber.
31.9	30.49	$\beta 111$	0.0691	0.0713	1	0.4
35.3	33.86	111	0.0848	0.0868	2	2.7
37.0	35.54	$\beta 200$	0.0931	0.0951	1	0.4
40.9	39.41	200	0.1137	0.1158	3	2.5
53.0	51.39	$\beta 220$	0.1880	0.1902	2	0.7
59.1	57.43	220	0.2309	0.2316	4	4.8
63.1	61.40	$\beta 311$	0.2607	0.2615	3	1.8
66.2	64.47	$\beta 222$	0.2845	0.2852	1	0.6
70.4	68.63	311	0.3178	0.3183	6	12.0
74.0	72.19	222	0.3470	0.3483	3	3.2
81.0	79.12	321	0.4056	0.4052	1	0.8
86.4	84.48	$\beta 331$	0.4519	0.4516	1	1.1
87.9	85.96	400	0.4648	0.4630	1	0.9
89.2	87.25	$\beta 420$	0.4760	0.4754	1	1.3
97.8	95.76	331	0.5503	0.5499	5	7.6
101.3	99.23	420	0.5802	0.5788	6	9.0

¹⁾ Koinzidenz.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

$2d-s$ mm	2φ korr. $1 \cdot 10^\circ$	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Intensität	
					gesch.	ber.
108.8	106.66	$\beta 333$	0.6432	0.6418	2	1.4
115.3	113.10	422	0.6962	0.6946	5	9.6
123.8	121.51	$\beta 440$	0.7613	0.7606	1	1.4
126.8	124.48	333	0.7830	0.7814	9	17.0
134.1	131.71	$\beta 531$	0.8326	0.8320	2	2.0
138.0	135.57	$\beta 600$	0.8570	0.8557	2	1.8

$$\sin^2 \varphi = 0.02894 (h^2 + k^2 + l^2). \quad a = 5.69 \text{ \AA}.$$

RhS_2 . Es wurde zuerst ein normales Produkt mit 61.37% Rh hergestellt. Die Reaktion geht unter Wärmeentwicklung vor sich. Nach dem Tempern (74 Stunden von 900° bis 430° , davon 34 Stunden unterhalb 500°) ist der Stoff ein Gemenge von grauschwarzem, grobem Pulver und gesinterten Klumpen. Ein Teil des Schwefels, 7 bis 8%, ist nicht von dem Metall aufgenommen. Unter dem Binokularmikroskop zeigt sich, dass ausser der grauen Hauptmenge, in der winzige Kristallflächen zu sehen waren, auch einige lange, zuweilen sehr lange Kristallnadeln gebildet waren. Der Stoff ist spröde und nicht ferromagnetisch. Ein Pulverdiagramm zeigt Pyritstruktur an, aber die Linien sind ziemlich schwach, im Gegensatz zu den früher behandelten Stoffen des Pyrittypus. Es wurde dann ein zweites Präparat mit Schwefelüberschuss (55% Rh anstatt theoretisch 61.4%) hergestellt, welches in 185 Stunden, davon 115 Stunden unterhalb 500° , getempert wurde. Nicht aller Schwefel wurde aufgenommen, und auch hier bekam man die langen Kristallnadeln. Nun wurde ein drittes Produkt mit 59% Rh hergestellt, welches nach der Reaktion langsam von 800° bis 500° abgekühlt wurde, bei 500° in 17 Stunden gehalten, und dann die kleine Röhre in Wasser abgeschreckt. Das Produkt besteht aus ein wenig unaufgenommenem Schwefel und drei halbgeschmolzenen grauen Klumpen. Keine Spur wurde diesmal von den langen Nadeln gesehen. Die Klumpen haben einen metallischen Bruch, so dass es möglich war, einen Schliff herzustellen. In diesem sieht man, dass der Stoff homogen und isotrop ist. Ausgemessene Diagramme mit und ohne Steinsalz sind in den Tabellen 6 und 7 gegeben. Sie sind, wie alle von diesem Stoffe aufgenommenen Diagramme, ziemlich schwach, aber es sind keine fremden Linien anwesend, und die berechneten und geschätzten Intensitäten stimmen gut überein, so dass man dem Stoff wohl ziemlich sicher Pyritstruktur zuschreiben kann.

Tabelle 6. RhS_2 + Steinsalz.
Fe-Strahlung. $\lambda_a = 1.934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.85 mm.

$2d - s$ mm	2φ roh	Steinsalz		2φ korr.	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Inten- sität gesch.
		hkl	2φ theor.					
36.0	35.65	$\beta 200$	36.32	34.90	111	0.0899	0.0903	1
37.4	37.04		40.20					2
41.4	41.01							5
47.0	46.55			45.70	210	0.1508	0.1505	1
51.5	51.01	$\beta 220$	52.30	50.23	211	0.1801	0.1806	2
53.7	53.19		58.16					2
59.7	59.13							6
64.5	63.89			62.89	$\beta 311$	0.2721	0.2719	2
72.0	71.31	222	73.06	70.23	311	0.3310	0.3311	4
74.9	74.18							4
79.2	78.44			77.31	320	0.3902	0.3913	2
82.9	82.10			80.92	321	0.4212	0.4214	2
88.9	88.05	$\beta 400$	86.84					5
90.3	89.44		88.34					2
102.7	101.72		100.42					7
104.2	103.20			101.90	420	0.6032	0.6020	2
112.1	111.03	422	114.66	109.71	$\beta 333$	0.6686	0.6674	2
117.0	115.98							7
118.8	117.66			116.34	422	0.7219	0.7224	5
131.3	130.14			128.82	333	0.8134	0.8127	3

$$\sin^2 \varphi = 0.03010 (h^2 + k^2 + l^2). \quad a = 5.574 \pm 0.005 \text{ \AA}.$$

Tabelle 7. RhS_2 .
Fe-Strahlung. $\lambda_a = 1.934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 58.25 mm.

$2d - s$ mm	2φ korr. 0.40°	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Intensität	
					gesch.	ber.
41.7	40.61	200	0.1204	0.1204	3	2.7
46.6	45.43	210	0.1491	0.1505	2	1.2
51.6	50.35	211	0.1810	0.1806	2	1.5
60.1	58.71	220	0.2403	0.2408	3	4.8
64.2	62.74	$\beta 311$	0.2710	0.2719	2	2.2
71.8	70.21	311	0.3307	0.3311	6	14.4
75.5	73.85	222	0.3609	0.3612	2	3.2
79.1	77.39	320	0.3908	0.3913	2	1.8
82.8	81.03	321	0.4220	0.4214	3	3.1
100.3	98.25	331	0.5718	0.5719	5	14.6
103.8	101.68	420	0.6012	0.6020	4	8.7
107.5	105.33	421	0.6322	0.6321	2	2.6
111.7	109.46	$\beta 333$	0.6666	0.6674	3	3.1
118.8	116.43	422	0.7226	0.7224	5	9.6
131.1	128.52	333	0.8114	0.8127	8	21.2

$$\sin^2 \varphi = 0.0301 (h^2 + k^2 + l^2). \quad a = 5.57 \text{ \AA}.$$

Als Streuvermögen für Rh wird 5, für S 2 gesetzt. Die Abwesenheit der langen Kristallnadeln bei dem abgeschreckten Präparat könnte

man so deuten, dass diese einer Tieftemperaturform entsprechen. Das letzte Präparat hat die Härte 5 bis 6 und ist nicht ferromagnetisch.

Von einem Präparat mit der Zusammensetzung RhS gelang es nicht, ein messbares Diagramm zu bekommen.

Substanzen des Nickelarsenidtypus.

Als einziger Vertreter dieser Gruppe ist $PtSb$ zu beschreiben. Verbindungen, die dem Nickelarsenidtypus angehören, kristallisieren mit zwei Molekülen in dem Elementargebiet und gehören der Raumgruppe D_{6h}^4 an. Die Koordinaten des Metalls sind $0\ 0\ 0$, $0\ 0\ \frac{1}{2}$, die des Metalloids $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{4}$. Man kann aber auch Metall $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{4}$ und Metalloid $0\ 0\ 0$, $0\ 0\ \frac{1}{2}$ anbringen.

Das metallographische System $Pt-Sb$ ist von FRIEDRICH und LEROUX¹⁾ untersucht, aber alle Verhältnisse sind noch nicht aufgeklärt. FRIEDRICH und LEROUX nehmen an, dass das $PtSb$ bei der Abkühlung gespalten wird, während GUERTLER²⁾ aus ihren Daten und die mitgeteilten Mikrophotographien schliesst, dass $PtSb$ peritektisch kristallisiert. In der ersten Arbeit dieser Reihe wurde erwähnt, dass ein Präparat von $PtSb$ hergestellt war, welches die charakteristischen Umhüllungen der Peritektalstruktur zeigt. Jetzt wurde ein Präparat 275 Stunden getempert, indem ganz langsam von 600° bis 300° abgekühlt wurde. Im Schliff zeigt sich der Stoff als beinahe ganz homogen, indem nur einige kleine graublaue Einschlüsse in der gelben Hauptmasse vorhanden sind. Die Einschlüsse sind isotrop und bestehen wahrscheinlich aus $PtSb_2$, während die Hauptmenge anisotrop ist. Die Härte ist 5 bis 5.5, und der Stoff ist nicht ferromagnetisch. Ausmessungen von zwei Diagrammen sind in den Tabellen 8 und 9 gegeben.

Die Berechnung der Intensitäten ist nach ALSÉN³⁾ durchgeführt, indem als Streuvermögen für Pt 3, für Sb 2 gewählt wird. Die Intensitäten sind in der Weise ausgerechnet, dass zuerst Pt in $0\ 0\ 0$, $0\ 0\ \frac{1}{2}$, und Sb in $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{4}$ angebracht werden (Spalte a unter „Intensität berechnet“) und dann die Plätze vertauscht (Spalte b) wurden. Wie man sieht, erhält man bei der ersten Anordnung zweifellos eine bessere Übereinstimmung mit den geschätzten Intensitäten.

¹⁾ K. FRIEDRICH und A. LEROUX, Metallurgie **6**, 1. 1909. ²⁾ W. GUERTLER, Metallurgie, S. 773. Berlin 1912. ³⁾ N. ALSÉN, Geol. Förs. Förs. (Stockholm) **47**, 19 ff. 1925.

Tabelle 8. *PtSb* + Steinsalz.
Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1.934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.65 mm.

$2d-s$ mm	2φ roh	Steinsalz		2φ korr.	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Inten- sität gesch.
		hkl	2φ theor.					
32.6	32.40			31.30	100	0.0728	0.0731	2
37.7	37.47	β 200	36.32					1
39.1	38.86			37.60	101	0.1039	0.1043	2
41.8	41.52	200	40.20					5
49.3	48.99			47.55	β 102	0.1625	0.1627	2
52.1	51.78			50.30	β 110	0.1806	0.1803	2
54.7	54.36	β 220	52.30 ¹⁾					5
57.8	57.44			55.84	110	0.2192	0.2193	5
60.2	59.83	220	58.16					4
67.7	67.29			65.49	200	0.2927	0.2924	2
71.7	71.26			69.42	201	0.3242	0.3237	2
74.0	73.54			71.67	β 202	0.3428	0.3429	1
75.4	74.94	222	73.06					3
82.9	82.39			80.42	202	0.4168	0.7174	5
89.4	88.85	400	86.84					3
91.0	90.44	β 420	88.34					2
92.6	92.03			89.97	$\left\{ \begin{smallmatrix} 113 \\ 004 \end{smallmatrix} \right\}$	0.4997	$\left\{ \begin{smallmatrix} 0.5004 \\ 0.4997 \end{smallmatrix} \right\}$	2
94.0	93.42			91.35	210	0.5118	0.5118	2
95.3	94.72			92.63	β 212	0.5229	0.5230	2
97.6	97.00			94.90	211	0.5427	0.5430	3
101.1	100.48			98.36	$\left\{ \begin{smallmatrix} 203 \\ 104 \end{smallmatrix} \right\}$	0.5727	$\left\{ \begin{smallmatrix} 0.5735 \\ 0.5728 \end{smallmatrix} \right\}$	3
103.2	102.57	420	100.42					5
108.7	108.03			105.90	212	0.6370	0.6367	8
111.2	110.52			108.40	300	0.6578	0.6580	4
117.5	116.78	422	114.66					6
118.8	118.07			115.79	114	0.7190	0.7190	7

$$\sin^2 \varphi = 0.07311 (h^2 + hk + k^2) + 0.03123 l^2.$$

$$a = 4.130 \pm 0.004 \text{ \AA}. \quad c = 5.472 \pm 0.005 \text{ \AA}. \quad \frac{c}{a} = 1.325 \pm 0.002.$$

Tabelle 9. *PtSb*.
Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1.934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.65 mm.

$2d-s$ mm	2φ korr. 1.50°	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Intensität		
					gesch.	berechnet	
						a	b
32.4	30.70	100	0.0701	0.0731	2	48	3
38.9	37.16	101	0.1017	0.1039	2	50	113
49.1	47.29	β 102	0.1609	0.1626	2	21	21
51.8	49.98	β 110	0.1785	0.1801	2	15	15
54.4	52.57	102	0.1961	0.1979	5	142	142
57.6	55.75	110	0.2173	0.2193	5	100	100
67.3	65.39	200	0.2918	0.2924	1	12	0.75
71.2	69.26	201	0.3229	0.3236	2	16	37

¹⁾ Koinzidenz.

Tabelle 9 (Fortsetzung).

2d — s mm	2φ kor. 1.50°	hkl	sin² φ gef.	sin² φ ber.	gesch.	Intensität	
						berechnet	
						a	b
73.7	71.74	β 202	0.3433	0.3427	2	10	8
74.8	72.94	103	0.3533	0.3539	2	15	33
82.7	80.69	202	0.4191	0.4172	4	67	51
92.2	90.13	{113}	0.5011	{0.5001}	2	{0	{0}
		{004}		{0.4992}		{15	{15}
93.6	91.52	210	0.5133	0.5117	2	14	0.8
94.9	92.82	β 212	0.5246	0.5229	2	13	10
97.1	95.00	211	0.5436	0.5429	3	19	44
100.7	98.58	{203}	0.5746	{0.5731}	3	{9	{21}
		{104}		{0.5723}		{12	{0.7}
102.8	100.67	β 114	0.5926	0.5902	2	9	9
108.3	106.13	212	0.6389	0.6365	7	88	67
110.8	108.62	300	0.6596	0.6579	4	33	33
118.5	116.28	114	0.7214	0.7185	7	61	61
128.2	125.91	{213}	0.7933	{0.7925}	4	{13	{30}
		{204}		{0.7921}		{9	{0.5}

$$\sin^2 \varphi = 0.0731 (h^2 + k^2 + l^2) + 0.0312 l^2.$$

$$a = 4.13 \text{ \AA}. \quad c = 5.47. \quad \frac{c}{a} = 1.32.$$

Zusammenfassung.

Es sind die folgenden Substanzen hergestellt und ihre Kristallstruktur ermittelt:

1. Mit Pyritstruktur:

$PdAs_2$ mit $a = 5.970 \pm 0.004 \text{ \AA}$,

PtP_2 mit $a = 5.683 \pm 0.004 \text{ \AA}$,

RhS_2 mit $a = 5.574 \pm 0.005 \text{ \AA}$.

Eine Neubestimmung des $PtAs_2$ gab $a = 5.957 \pm 0.003 \text{ \AA}$.

2. Mit Nickelarsenidstruktur:

$PtSb$ mit $a = 4.130 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $c = 5.472 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 1.325 \pm 0.002$.

Für das stets fördernde Interesse des Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT, Direktor des Mineralogischen Instituts, sage ich ihm meinen besten Dank. Ich bin auch Herrn cand. real. E. BROCH für die Aufnahme der meisten Diagramme in dieser und der vorhergehenden Untersuchung zu Dank verpflichtet.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

28. April 1929.

Über die Entzündung des Phosphordampfes im Sauerstoff.

Von

A. Kowalsky.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 29.)

Die Druckgrenzen innerhalb derer ein Gemenge von Phosphordampf und Sauerstoff sich entzündet, werden im Sinne einer von SEMENOFF gegebenen, auf der Vorstellung der Kettenreaktionen beruhenden Theorie erörtert und bei ausgeführten Versuchen mit der Beobachtung übereinstimmend gefunden.

1. Allgemeine Bemerkungen und Theorie.

Bei der Oxydation der Dämpfe von Phosphor, Schwefel und Arsen ist folgende Tatsache festgestellt worden. Die Oxydation bleibt aus, wenn der Druck des Sauerstoffs kleiner als p_1 oder grösser als p_2 ist, und geht sehr rasch vor sich (mit Lichtemission) bei Drucken p , die zwischen den Grenzen $p_1 < p < p_2$ liegen. Am besten ist die Reaktion der Phosphoroxydation untersucht worden. In diesem Falle lässt sich die untere Grenze p_1 des Partialdruckes des Sauerstoffs gemäss den theoretischen Betrachtungen von N. SEMENOFF¹⁾ durch die Formel

$$p_1 \cdot p_P = \frac{K}{d^2} \quad (1)$$

ausdrücken, wo p_P der Partialdruck des Phosphordampfes und d der Durchmesser des Gefässes ist. Die Konstante K hängt von der Temperatur nicht ab. Die von N. SEMENOFF erhaltenen experimentellen Daten stimmen im ganzen innerhalb der Fehlergrenze mit der angeführten Formel überein, sind aber nicht exakt. Die Versuche wurden in den Intervallen p_P von 0.02 bis 0.106 mm bei einer Änderung der Temperatur von 12° bis 36°, und bei den d -Werten zwischen 4.6 und 31 mm ausgeführt.

Was die obere Grenze betrifft, so war sie schon längst von einer Reihe von Verfassern festgestellt, die Abhängigkeit des Druckes p_2 von p_P und von der Temperatur war aber nicht genügend quantitativ untersucht. Alle Verfasser weisen auf die ausserordentliche Empfindlichkeit hin, welche die obere Grenze gegenüber den geringsten Spuren von Beimischungen zeigt.

¹⁾ N. SEMENOFF, Z. Physik 46, 109. 1928.

Meine Aufgabe war es, die obere Grenze p_2 zu untersuchen und das Beobachtungsgebiet von p_1 nach kleinen Konzentrationen des Phosphordampfes zu erweitern.

Schon meine ersten Versuche bezüglich p_2 führten zu dem Ergebnis, dass die Abhängigkeit zwischen p_2 und p_P sich durch die Formel ausdrücken lässt.

$$p_2 = C p_P \quad (2)$$

Dieses Resultat ist, wie wir unten sehen werden, später bestätigt worden. Betrachtet man also p_1 und p_2 als Funktion von p_P , so erhält man die folgenden zwei Zweige der Kurve auf der Fig. 1. Der Zweig ab stellt einen Abschnitt einer gleichseitigen Hyperbel dar, die der Formel (1) genügt. Der Zweig cd ist dagegen eine Gerade, die der

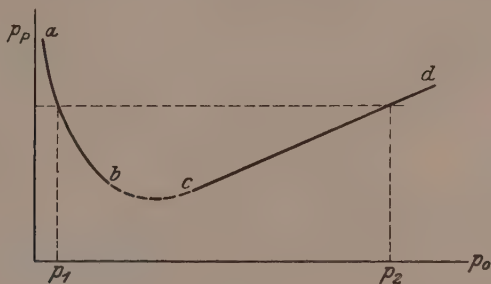


Fig. 1.

Beziehung (2) entspricht. Der schraffierte Teil der Ebene, der von der Kurve $abcd$ begrenzt ist, entspricht dem Verbrennungsgebiet.

Diese beiden Zweige müssen in irgendeiner Weise ineinander übergehen nach dem Typus der punktierten Kurve bc , was sich, wie wir unten sehen werden, auf experimentellem Wege beweisen lässt. Diese Betrachtungen haben W. P. JORISSEN¹⁾ und N. SEMENOFF²⁾ erlaubt, die verhältnismässig seltenen Erscheinungen der minimalen und maximalen Druckgrenze des Sauerstoffs mit dem breiten Gebiet der gewöhnlichen Explosionsreaktionen zu verknüpfen und zu zeigen, dass diese Erscheinungen in keinem Falle Ausnahmen sind, sondern umgekehrt allen Explosionsreaktionen der Gase eigentümlich sind.

¹⁾ W. P. JORISSEN, Chem. Weekbl. 15, 705. 1918 und Rec. Trav. chim. Pays-Bas 39, 717. 1920; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 40, 539. 1921; siehe auch Chem. News 138, 97, 113. 1929.

²⁾ Der Aufsatz ist zum Druck in J. physic. Chem. gegeben.

Bezeichnet man in der Tat den Gesamtdruck des Gemisches O_2 und P_4 mit p , so wird $p = p_{O_2} + p_P$, $p_{O_2} = \gamma p$ und $p_P = (1 - \gamma)p$, wo 100γ den prozentuellen Anteil des Sauerstoffs und $100 (1 - \gamma)$ des Phosphors im Gemisch bezeichnen. In diesem Falle wird das Explosionsgebiet durch die Kurve der Fig. 2 dargestellt. Der Teil ab der Kurve (Fig. 2) entspricht dem Zweig ab der Fig. 1. Der zur Ordinatenachse parallele Zweig cd (Fig. 2) entspricht der Geraden cd auf der Fig. 1.

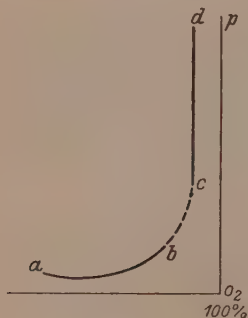


Fig. 2.

Genau diese Gestalt haben aber die Kurven aller Explosionsgemische. Besonders soll man darauf achten, dass die Erscheinung des maximalen Partialdruckes in der Sprache der Fig. 2 bedeutet, dass bei genügend grosser Verdünnung des Phosphors durch Sauerstoff die Entzündung unmöglich wird. Eine solche Grenzverdünnung existiert fast bei allen Explosionsgemischen und das bedeutet, dass die Existenz des maximalen Partialdruckes des Sauerstoffs eine sehr allgemeine Erscheinung darstellt.

Auf Grund der Voraussetzung über den Kettencharakter der Reaktion $P_4 + O_2$ und der Meinung, dass der Kettenabbruch an den Wänden erfolgt, gibt N. SEMENOFF die folgende Formel für die Geschwindigkeit der Reaktion der Phosphoroxydation an:

$$w = \frac{n_0}{\frac{1}{\gamma} - a} \quad 1).$$

Hier bedeutet n_0 die Zahl der aktivierten Zentren, γ die Zahl der elementaren Reaktionen in der Kette von ihrem Ursprung bis zum Verschwinden an der Gefässwand (γ ist proportional $p_{O_2} \cdot p_P \cdot d^2$) und a eine gewisse Konstante, welche die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Seitenketten auf Kosten der bei der Reaktion frei werdenden Energie berücksichtigt. Jedenfalls hat man $a < 1$.

Nimmt man an, dass die Ketten nicht nur an den Gefässwänden abbrechen können, sondern auch im Gasraum, infolge der Reaktion der aktivierten Zentren (diese scheinen die O -Atome zu sein) mit den

¹⁾ N. SEMENOFF, Z. physikal. Chem. (B) 2, 161. 1928.

Molekülen irgendeiner Beimischung R , so bekommt man für die Reaktionsgeschwindigkeit die Formel

$$w = \frac{n_0}{\frac{1}{v} - a + \frac{P_R}{P_R + p_P}}, \quad (3)$$

wo p_R der Partialdruck des Gemisches und $\frac{P_R}{P_R + p_P}$ die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses des O -Atoms mit einer Molekel der Beimischung und nicht mit der Molekel P_4 ist.

Das Verbrennungsgebiet ist durch die Bedingung

$$\frac{1}{v} - a + \frac{p_R}{p_R + p_P} \leq 0 \quad (4)$$

definiert.

Unter der Annahme, dass die Beimischung im Sauerstoff enthalten ist, kann man setzen

$$p_R = \mu p_{O_2}$$

und die Gleichung (4) schreiben:

$$\frac{1}{v} - a + \frac{\mu p_{O_2}}{\mu p_{O_2} + p_P} \leq 0. \quad (5)$$

Wenn wir annehmen, dass der Druck der Beimischung sehr gering im Vergleich mit p_P ist, d. h.

$$\mu p_{O_2} \ll p_P,$$

so verengert diese Voraussetzung den Gültigkeitsbereich der Gleichung (5); die daraus folgenden Beschränkungen werden wir unten berücksichtigen.

Jetzt können wir die Gleichung (5) folgendermassen schreiben:

$$\frac{1}{v} - a + \mu \frac{p_{O_2}}{p_P} = \frac{C}{p_{O_2} \cdot p_P d^2} - a + \mu \frac{p_{O_2}}{p_P} = 0. \quad (6)$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{C}{a d^2} = k_1 \quad \text{und} \quad \frac{\mu}{a} = k_2,$$

so bekommt man

$$k_1 - p_{O_2} p_P + k_2 p_{O_2}^2 = 0. \quad (6')$$

Durch Auflösen von (6') in bezug auf p_{O_2} bekommen wir zwei Werte von p_{O_2} , nämlich p_1 und p_2

$$p_1 = \frac{p_P - \sqrt{p_P^2 - 4 k_1 \cdot k_2}}{2 k_2} \quad (7)$$

$$p_2 = \frac{p_P + \sqrt{p_P^2 - 4 k_1 \cdot k_2}}{2 k_2}. \quad (8)$$

Das ist eben der maximale p_2 und der minimale p_1 des Druckes des Sauerstoffs. Für grosse Drucke des Phosphors bei der Bedingung $p_P \gg 4 k_1 k_2$ hat man

$$p_1 = \frac{k_1}{p_P} \quad (9)$$

$$p_2 = \frac{p_P}{k_2} = \frac{a}{\mu} p_P. \quad (10)$$

N. SEMENOFF bekommt also theoretisch die Zweige ab und cd der Kurve auf der Fig. 1. Wenn p_P vergleichbar mit $4 k_1 k_2$ wird, so werden diese angenäherten Werte p_1 und p_2 unrichtig. In diesem Falle müssen wir für ihre Bestimmung die Formeln (7) und (8) benutzen. Aus diesen Gleichungen erhalten wir theoretisch den punktierten Teil bc der Kurve auf der Fig. 1.

Wenn der Druck des Phosphordampfes so klein wird, dass

$$p_P^2 \leq 4 k_1 k_2$$

ist, so werden die beiden Lösungen (7) und (8) imaginär, d. h. bei solchen Drucken des Phosphors, die der Bedingung

$$p_P \leq \sqrt{4 k_1 k_2}$$

genügen wird, die Entzündung bei keinen Bedingungen möglich.

Mit Rücksicht auf die Gleichung (10) kann man sehen, dass die beschränkende Annahme $\mu p_{O_2} \ll p_P$ die Gleichung (6') nur auf die Fälle anzuwenden erlaubt, wenn $a \ll 1$ ist.

2. Die Messung der oberen Grenze p_2 des Druckes des Sauerstoffs.

Die Reaktion wurde in einem zylindrischen Glasgefäss mit dem Durchmesser etwa 20 mm beobachtet. In diesem Gefäss befand sich eine gewisse Menge von Phosphor, der durch Destillation im Vakuum gereinigt war. Das Reaktionsgefäss, das schon Phosphor enthielt, wurde bis $\sim 10^{-5}$ mm evakuiert und auf eine Temperatur abgekühlt, bei welcher die Oxydationsreaktion gar nicht auftreten konnte. In meinen Versuchen war es die Temperatur der flüssigen Luft. Diese Temperatur wurde bloss zur Vereinfachung des Versuchs gewählt. Wie wir unten sehen werden, würde es genügt haben, das Gefäss bis -40°C abzukühlen.

Nachdem in dieser Weise die Bedingungen der Unmöglichkeit der Reaktion des Phosphors geschaffen waren, liess man in das Reaktionsgefäss Sauerstoff bis zu einem bestimmten Druck ein¹⁾. Dann wurde

¹⁾ In diesen und auch in den nachfolgenden Versuchen war der Sauerstoff elektrolytisch erzeugt und dann mit flüssiger Luft getrocknet.

die flüssige Luft weggenommen und das Reaktionsgefäß, das Phosphor und Sauerstoff enthielt, wurde in einen Thermostaten gestellt. Nun konnte man entweder p_P konstant halten und p_{O_2} vermindern, bis man in das Verbrennungsgebiet gelangte, oder p_{O_2} konstant halten und p_P durch Erwärmung des Gefäßes vergrößern. Beide Verfahren gaben übereinstimmende Resultate. Das erste wurde praktisch durch langsames Auspumpen von Sauerstoff durch ein Kapillarrohr ausgeführt, das zweite durch eine ebenfalls sehr langsame Erwärmung. Die Geschwindigkeit des Auspumpens des Sauerstoffs oder der Erwärmung des Gefäßes spielte darum eine Rolle, weil der Druck des Phosphordampfes aus seiner Temperatur bestimmt wurde und dazu

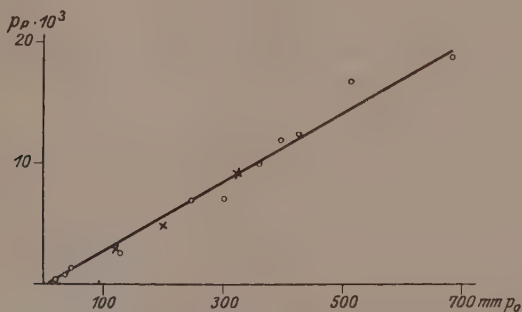


Fig. 3. ○ Versuche, bei denen das ganze Gefäß die niedrige Temperatur des Phosphors hatte. × Versuche, bei denen nur der den Phosphor haltende Teil des Gefäßes gekühlt war.

musste man sicher sein, dass man einen gesättigten Dampf hatte. Bei einem gewissen Druck p_{O_2} (bei der Bedingung $p_P = \text{const}$) fand die Entzündung statt. Das ist wahrscheinlich der Druck, den wir bis jetzt durch p_2 bezeichneten.

Bei dieser Methode der Bestimmung von p_2 konnte seine Änderung von der Wirkung zweier Faktoren herrühren, und zwar: 1. des Druckes des Phosphors und 2. der Temperatur. Wie die weiteren Versuche gezeigt haben, hat die Temperatur auf den Wert von p_2 keinen Einfluss. Darum dürfen wir annehmen, dass p_2 nur von p_P abhängt. Die sich experimentell ergebende Abhängigkeit drückt sich durch die Kurve auf der Fig. 3 aus. Diese Abhängigkeit ist im Intervall des Druckes O_2 von einigen Millimeter bis 600 mm untersucht worden, die Temperatur des Phosphors änderte sich dabei von -40°

bis $+15^{\circ}\text{C}$. Wie man aus der Fig. 3 sieht, ist in diesen Grenzen die Gleichung

$$\frac{p_2}{p_P} = \text{const}$$

befriedigend.

Diese Versuche sind, um gleichzeitig die Frage nach einer etwaigen Abhängigkeit von p_2 von der Temperatur des Reaktionsgefäßes zu beantworten, in zwei Reihen ausgeführt worden:

1. Das ganze Reaktionsgefäß hatte dieselbe Temperatur $t=t^{\circ}$. Der Druck des Sauerstoffs wurde verändert und die Entzündung beobachtet.

2. Ein Teil des Gefäßes, und zwar derjenige, der den festen Phosphor enthielt, blieb bei der obigen Temperatur t_0 , während der andere Teil des Gefäßes die $t=t_1 > t_0$ hatte.

Die in diesen Fällen bei der Entzündung erhaltenen Drucke des Sauerstoffs p_2' und p_2'' sind identisch, d. h. die Temperatur hat keinen Einfluss auf p_2 ¹⁾.

¹⁾ Die Tatsache, dass p_2 von der Temperatur nicht abhängt, ist durch Versuche mit Ausdehnung des Gemisches $\text{O}_2 + \text{P}_4$ bestätigt worden. Hängt p_2 von der Temperatur ab, so ist es natürlich zu erwarten, dass mit der Erhöhung der

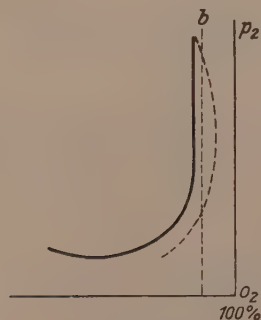


Fig. 4.



Fig. 5.

Temperatur die Bedingungen der Reaktion günstiger werden. Dann muss bei einem Einfluss von t auf p_2 seine Abhängigkeit von P_{O_2} nicht durch eine Gerade, sondern durch die punktierte Kurve auf der Fig. 4 dargestellt werden. Nimmt man das Gemisch bei einem Druck und einer prozentuellen Zusammensetzung, die dem Punkt b auf der Fig. 4 entsprechen und dehnt es aus, so muss man bei

Tabelle 1.

t_1 Grad	t_0 Grad	p_2 mm	$p_P \cdot 10^3$ mm	t_1 Grad	t_0 Grad	p_2 mm	$p_P \cdot 10^3$ mm
— 39	— 39	10	0.1	0	0	303	7
— 34	— 34	15	0.2	0	0	250	7
— 31	— 31	20	0.3	18	3	325	9
— 24	— 24	36	0.6	4	4	357	10
— 17	— 17	42	1.3	7	7	426	13
— 11	— 11	128	2.4	11.0	11	500	18
18	— 9	120	2.8	11.5	11.5	680	19
18	— 4	202	4.6	7	7	396	13

Die beobachteten Werte enthält Tabelle 1.

t_0 ist die Temperatur eines Teils des Phosphor enthaltenden Reaktionsgefäßes.

t_1 ist die Temperatur des übrigbleibenden Teils desselben Reaktionsgefäßes.

Es wurden noch Versuche zur Bestimmung von p_2 ausgeführt in dem Falle, dass der Sauerstoff Spuren von Ozon enthält. Es ergab sich, dass p_2 dabei sehr stark vergrößert wird. Die Veranlassung dazu war die Beobachtung, dass, wenn man in einem Gefäß mit einer und derselben Menge des Phosphors zwei Messungen von p_2 ausführte, der Wert p_2 , den man zum zweitenmal (d. h. schon nach einer Entzündung) bekommt, um 3 bis 4 mal grösser ist, als der ursprüngliche. Darum wurde für jede Messung von p_2 ein neues Gefäß benutzt. Man kann annehmen, dass die Erhöhung von p_2 auf die bei der ersten Reaktion stattfindenden Ozonbildung zurückzuführen ist. Das wurde durch einen qualitativen Versuch bewiesen. Das Reaktionsgefäß hatte die Temperatur 0° . Der Partialdruck des Sauerstoffs ohne Beimischung des Ozons war 40 cm. Dabei trat keine Entzündung auf, weil bei diesen Bedingungen p_2 nicht grösser als 30 cm ist. Durch ein Röhrchen, das Sauerstoff enthielt (dieses Röhrchen war durch eine enge,

der Ausdehnung in das Verbrennungsgebiet gelangen. Es befand sich in dem Gefäß *B* ein Probiervlas *L* in umgekehrter Lage aufgestellt, das im Quecksilber schwamm und teilweise in das Quecksilber eingetaucht wurde. Das Probiervlas konnte sich verschieben, und zwar sinken, wenn man daraus die Luft durch das Rohr *D* auspumpte, oder sich heben beim Einpumpen von Luft. Infolge seiner Verschiebung veränderte sich das Volumen *A*. Durch den Hahn *K* beim Sinken des Probiervlases *L* wurde das Gemisch des Dampfes beim konstanten Druck eingesaugt. In einem bestimmten Augenblick wurde der Hahn geschlossen und jetzt dehnte sich das Gemisch infolge des fortgesetzten Sinkens des Probiervlases aus. Bei dieser Ausdehnung war niemals eine Entzündung beobachtet.

die Diffusion erschwerende Kapillare, mit dem Reaktionsgefäß verbunden), wurde eine elektrodenlose Entladung während 20 bis 30 Sekunden durchgelassen. Dann wurde aus dem Ballon durch dieses Röhrchen ein Sauerstoffstrahl in das Reaktionsgefäß eingeführt, so dass in dem Gefäß der Druck um 5 bis 6 cm aufstieg. Im Augenblick, als eine Menge des mit der Entladung vorbehandelten Sauerstoffs eintrat, fand die Entflammung statt.

3. Die Messung der unteren Grenze.

Die untere Grenze des Sauerstoffdruckes p_1 ist in folgender Weise für verschiedene Drucke des Phosphors erhalten worden. In ein zunächst evakuiertes Gefäß, das Phosphor enthielt, wurde ein langsamer Strom von Sauerstoff durch ein Kapillarrohr eingelassen. Eine Zeitlang nach dem Beginnen des Einlassens des Sauerstoffs in das Gefäß wurde kein Leuchten beobachtet. Wenn aber der Druck des Sauerstoffs eine genügende Grösse erreicht hatte, fand eine plötzliche Entzündung statt. Durch spezielle Versuche ist die Geschwindigkeit der Einströmung des Sauerstoffs bestimmt worden (dazu diente ein Schwefelsäuremanometer, wobei die Ablesung mittels Mikroskop und Stoppuhr ausgeführt wurde). Aus der Geschwindigkeit und der Dauer der Einströmung des Sauerstoffs konnte man seinen Druck berechnen. In dieser Weise ist die Abhängigkeit des Druckes p_1 von p_P ¹⁾ bei der Änderung des letzten von $0.1 \cdot 10^{-3}$ bis $7 \cdot 10^{-3}$ (dies entspricht dem Druck des gesättigten Dampfes bei den Temperaturen von -40° bis 0° C) ermittelt worden.

Die Abhängigkeit p_1 von p_P (für nicht sehr kleine p_P) lässt sich durch die Formel

$$p_1 p_P = \text{const} = C$$

ausdrücken; wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, sind die Werte der Konstanten C für verschiedene Drucke p_P ausgeführt, und zwar multipliziert mit einem Faktor C_1 , der von den zufällig benutzten Messgrößen herrührt.

4. Ergebnisse und Diskussionen.

Die Ergebnisse aller Versuche können durch dieselbe Kurve dargestellt werden, wenn man auf die Koordinatenachsen die Logarithmen des Druckes von Sauerstoff und Phosphor aufträgt (siehe Fig. 6). Die

¹⁾ Der Druck des gesättigten Phosphordampfes war aus LANDOLT-BÖRNSTEINS Physikal.-chem. Tabellen genommen und für tiefere Temperaturen durch Extrapolation bestimmt.

Tabelle 2.

t°	$p_P \cdot 10^3$	p_1	$C_1 \cdot p_P \cdot p_1$	t°	$p_P \cdot 10^3$	p_1	$C_1 \cdot p_P \cdot p_1$
-40 < t < -39	0.1	4.3	17.5	-12	2.1	0.12	11.1
-39	0.1	3.0	12.2	-11	2.3	0.12	11.8
-37	0.15	1.7	10.8	-11	2.3	0.11	10.4
-35	0.2	1.35	10.6	-11	2.3	0.12	11.3
-33	0.25	1.08	10.7	-9	2.8	0.10	11.3
-30	0.3	0.68	9.3	-8.5	2.9	0.10	11.4
-24	0.6	0.35	10	-8	3.1	0.10	12.6
-20	0.9	0.26	10.6	-6	3.8	0.08	12.3
-16	1.4	0.18	9.8	-6	3.8	0.08	12.2
-14	1.8	0.15	10.6	-5	4.1	0.07	11.9
-14	1.8	0.15	11	+ 0.5	7.4	0.04	11.8

Gerade AB entspricht der oberen Grenze des Sauerstoffdruckes p_2 , CE der unteren Grenze p_1 . CB ist das Übergangsgebiet zwischen der oberen und der unteren Grenze.

Den Zweig CD habe ich selbst erhalten, die Punkte, die dem Bereich DE entsprechen, sind aus den SEMENOFFSchen Daten¹⁾ ge-

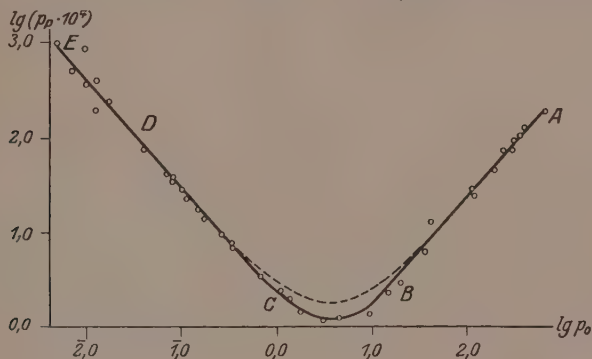


Fig. 6.

nommen. Da diese Daten sich auf ein Gefäß von einer anderen Gestalt und Grösse als das meine beziehen, war es unmöglich, eine exakte Vergleichung der absoluten Werte durchzuführen.

Die Änderung von p_1 in ihrer Abhängigkeit von der Änderung von p ist, wie wir es aus der Fig. 6 sehen, bei mir und bei SEMENOFF von demselben Charakter. Diese Punkte sind folgendermassen aufgetragen: der eine ist einfach auf der Fortsetzung der Geraden CD gestellt, und dadurch ist die Lage der anderen bestimmt.

¹⁾ N. SEMENOFF, Z. Physik 46, 109. 1928.

Die Kurve der Abhängigkeit zwischen p_{O_2} und p_P in den logarithmischen Koordinaten bestätigt in einer ziemlich anschaulichen Weise die Beziehungen

$$\frac{p_2}{p_P} = \text{const} \quad \text{und} \quad p_1 p_P = \text{const.}$$

Denn in diesem Falle müssen die beiden Zweige Gerade sein, die mit der Abszisse einen Winkel von 45° bilden, was man tatsächlich aus der Fig. 6 ersehen kann.

Die oben angeführten theoretischen Überlegungen sind also, wie wir sehen, dadurch bestätigt, dass bei nicht sehr kleinen Drucken des Phosphors die Gleichungen (9) und (10) wirklich gültig sind. Berechnet man ferner aus den experimentellen Daten k_1 und k_2

$$k_1 = p_1 p_P = 3.2 \cdot 10^{-4}$$

$$k_2 = \frac{p_P}{p_2} = 2.8 \cdot 10^{-5}$$

und setzt man sie in die Gleichung (11) ein, so erhält man den minimalen Druck p_P , unter welchem die Reaktion bei keinen Bedingungen möglich ist

$$p_P^* = \sqrt{4 k_1 k_2} = 1.9 \cdot 10^{-4}.$$

Der experimentell erhaltene Wert von p_P^* liegt zwischen den Werten 1.0 und $2.0 \cdot 10^{-4}$. Auch hier, wie wir sehen, haben wir eine gute Übereinstimmung.

Mit Hilfe der Gleichungen (7) und (8) kann man ferner theoretisch die Kurve der Abhängigkeit zwischen p_{O_2} und p_P im intermediären Gebiet zwischen p_1 und p_2 angeben (siehe die punktierte Linie auf der Fig. 6). Auch hier erhalten wir eine befriedigende Übereinstimmung.

Die Menge der Beimischung kann man nach der Formel (10)

$$\mu = \frac{p_P}{p_2} a = 2.8 \cdot 10^{-5} \cdot a$$

schätzen. Sie ist also jedenfalls kleiner als $< 0.0028\%$.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. N. SEMENOFF, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt worden ist, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Leningrad, Physikal.-Technisches Röntgen-Institut.

Über die Raman-Spektren einiger organischer und anorganischer Verbindungen.

Von

A. Petrikaln und J. Hochberg.

(Eingegangen am 10. 6. 29.)

Es wurden die RAMAN-Spektren von 15 organischen Stoffen: Benzonitril, Benzylnitril, Cyanessigsäuremethylester, Toluol, Benzylchlorid, Benzotrichlorid, Phenol, Cyclohexanol, Paraldehyd, Aceton, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Chloral, Chloralhydrat, Allylchlorid und zwei anorganischen Verbindungen: Zinntetrachlorid und Cyankalium aufgenommen und ausgewertet. Die Auswahl der Verbindungen war mit der Lösung strukturchemischer Fragen eng verknüpft.

Die Untersuchung der RAMAN-Spektren verfolgt zweierlei Ziele¹⁾: erstens die Erforschung der physikalischen Eigenschaften der Atomoszillatoren und deren Kopplungserscheinungen, wozu die Beobachtungen über die Intensitätsverteilung, den Polarisationszustand, die Breite der RAMAN-Linien, den Einfluss der Temperatur, Viskosität und des Aggregatzustands dienen; zweitens die Benutzung der RAMAN-Spektren zur Aufklärung verschiedener Strukturfragen, hauptsächlich in der organischen Chemie.

Obwohl die Menge der organischen Verbindungen ausserordentlich gross ist, haben wir doch wegen der kleinen Zahl der die Stoffe aufbauenden Elemente eine nicht allzu grosse Verschiedenheit von Bindungstypen. Jedes Atom einer Molekel stellt einen Oszillator dar; die Mehrzahl dieser Oszillatoren sind bei Zimmertemperatur schwingungslos, können aber bei einem RAMAN-Experiment angeregt werden. Warum bei verschiedenen Stoffen der eine oder andere Oszillator nicht erregbar ist, wobei auch noch der schädliche Einfluss bestimmter Atomgruppen hinzukommt, wird nicht so leicht zu erforschen sein, aber immerhin wird in vielen Fällen die Möglichkeit vorliegen, ganz bestimmte Atombindungen sicher festzustellen. Da die verschiedenen Oszillatoren in einer Molekel sich gegenseitig beeinflussen, so ist auch bei demselben Bindungstyp in verschiedenen Stoffen die Bindungs-

¹⁾ Ausführlichere Literatur über den RAMAN-Effekt siehe: A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physikal. Chem. (B) **3**, 217. 1929.

stärke nicht ganz dieselbe, und die entsprechenden RAMAN-Linien weisen Wellenlängendifferenzen auf.

Dieser Umstand ist bei der Identifizierung der Oszillatoren nach ihren RAMAN-Linien bisweilen recht störend. In einer vorangehenden Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, wie man die verschiedenen Wasserstoffbindungen am Kohlenstoffatom und die Nitrilgruppe erkennen kann. In dieser Arbeit kann die Liste der erkennbaren Bindungstypen noch vervollständigt werden; dabei wurde die Auswahl der Verbindungen so getroffen, dass aus den RAMAN-Spektren über die Anwesenheit oder Abwesenheit bestimmter Atombindungen geschlossen werden konnte.

Die Versuchsmethodik war dieselbe, die schon in einer früheren Arbeit von uns beschrieben ist²⁾.

In den nächstfolgenden Tabellen wurde diesmal auf die Intensitätsangaben verzichtet.

Benzonitril, Benzylnitril und Cyanessigsäuremethylester.

Die Daten der ausgewerteten Spektrogramme sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt; von diesen drei Verbindungen, die alle in flüssigem Zustand benutzt wurden, war das Benzonitril und der Cyanessigsäuremethylester sehr wenig lichtbeständig; schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde war eine merkliche Gelbfärbung bemerkbar; auch nach mehrmaligem Wechseln der Flüssigkeit in dem Versuchsrohr konnten nur recht schwache Spektren erhalten werden. Cyanessigsäuremethylester gab ausserdem ein starkes kontinuierliches Spektrum, so dass nur wenige RAMAN-Linien der Messung zugänglich waren.

Tabelle 1. Benzonitril.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4557.6	21935	1003	9.97
	4601.8	21725	1213	8.24
	4615.9	21658	1280	7.89
	4677.5	21373	1565	6.39
	4686.0	21334	1604	6.23
	4828.4	20705	2233	4.48
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	4449.1	22469	2236	4.47
	4621.8	21631	3074	3.25

¹⁾ A. PETRIKALN, Z. physikal. Chem. (B) 3, 360. 1929.

²⁾ Loc. cit.

Tabelle 2. Benzylnitril.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4517.1	22132	806	12.41
	4558.7	21930	1008	9.92
	4595.7	21754	1184	8.45
	4686.4	21332	1606	6.23
	4833.9	20678	2256	4.43
	4994.4	20014	2921	3.42
	5029.2	19879	3059	3.27
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	4453.1	22449	2256	4.43
	4588.5	21788	2917	3.43
	4619.2	21643	3062	3.27

Tabelle 3. Cyanessigsäuremethylester.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4536.4	22038	900	11.11
	4836.0	20672	2266	4.41
	5002.6	19985	2953	3.39
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	4455.4	22438	2267	4.41
	4593.9	21762	2943	3.40

Toluol, Benzylchlorid und Benzotrichlorid.

Diese drei Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten und geben gut entwickelte und linienreiche Spektren, auch sind sie lichtbeständig. Obwohl Toluol schon mehrfach untersucht worden ist, wurde es doch als Vergleichsobjekt für die zwei anderen Stoffe benutzt, da diese Chlorsubstitutionsprodukte des Toluols sind. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengefasst.

Alle drei Verbindungen haben Benzolkernwasserstoffe mit den ultraroten Wellenlängen zwischen 3.25 μ und 3.27 μ. Toluol hat noch drei Wasserstoffatome in der Seitenkette, die die Wellenlängen 3.43 μ und 3.49 μ hervorbringen; im Benzylchlorid, wo das dritte „bewegliche“ Wasserstoffatom des Toluols durch ein Chloratom ersetzt ist, sieht man nur noch eine Wellenlänge von den beiden, nämlich 3.37 μ, die im Benzotrichlorid, wo nur noch Kernwasserstoffe vorhanden sind, auch verschwindet.

Tabelle 4. Toluol.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4399.7	22722	216	46.29
	4458.9	22420	518	19.30
	4511.4	22160	778	12.85
	4556.0	21943	995	10.05
	4562.3	21913	1025	9.76
	4600.1	21733	1205	8.30
	4636.4	21562	1376	7.27
	4680.6	21359	1579	6.33
	4685.2	21338	1600	6.25
	4981.1	20071	2867	3.49
	4994.3	20018	2920	3.42
	5028.1	19884	3054	3.27
4077.8 (24516 cm ⁻¹)	4320.5	23138	1378	7.26
	4658.2	21461	3055	3.27
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	4177.9	23928	777	12.87
	4216.0	23712	993	10.07
	4221.1	23684	1021	9.79
	4253.5	23503	1202	8.34
	4575.7	21849	2856	3.50
	4587.4	21793	2912	3.43
	4616.2	21658	3049	3.28

Tabelle 5. Benzylchlorid.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4384.7	22800	138	72.46
	4411.0	22663	275	36.36
	4423.3	22600	338	29.69
	4450.5	22462	476	21.01
	4479.7	22316	622	16.08
	4491.7	22256	682	14.66
	4510.0	22166	772	12.95
	4519.1	22122	816	12.26
	4557.8	21935	1003	9.97
	4564.7	21900	1038	9.63
	4589.3	21782	1156	8.65
	4601.6	21726	1212	8.25
	4613.7	21669	1269	7.88
	4686.7	21331	1607	6.22
	5006.1	19971	2967	3.37
	5030.3	19874	3064	3.26
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	4160.8	24027	678	14.75
	4217.2	23705	1000	10.00
	4255.5	23492	1213	8.24
	4265.2	23439	1266	7.90
	4328.4	23096	1609	6.22
	4619.3	21642	3063	3.26

Tabelle 6. Benzotrichlorid.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4375.2	22849	89	113.3
	4438.1	22525	413	24.41
	4482.0	22304	634	15.77
	4516.0	22137	801	12.49
	4557.3	21937	1001	9.99
	4564.1	21904	1034	9.67
	4596.5	21750	1188	8.42
	4684.6	21341	1597	6.26
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	5033.7	19861	3077	3.25
	4216.9	23707	998	10.02
	4223.0	23672	1033	9.68
	4251.0	23517	1188	8.42
	4327.6	23100	1605	6.23
	4621.9	21630	3075	3.25

Phenol und Cyclohexanol.

Phenol wurde in geschmolzenem Zustand untersucht. Es zeigte von Anfang an eine leichte Rosafärbung, die sich mit der Belichtung vertiefte, so dass mehrmaliges Wechseln während der Belichtung notwendig war. Beim Phenol macht sich der ungünstige Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Schärfe und Zahl der Linien stark bemerkbar. Das Spektrum des Cyclohexanols ist auffallend ähnlich dem des Hexans und Cyclohexans. Die Auswertungsdaten der Spektrogramme sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt.

Tabelle 7. Phenol.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4518.8	22123	815	12.27
	4557.2	21937	1001	9.99
	4563.1	21909	1029	9.72
	4685.3	21337	1601	6.25
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	4619.8	21638	3067	3.25

Tabelle 8. Cyclohexanol.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4514.7	22144	794	12.59
	4563.2	21908	1030	9.71
	4653.2	21485	1453	6.88
	4979.7	20077	2861	3.50
	4999.0	19999	2939	3.40
4077.8 (24516 cm ⁻¹)	4614.0	21667	2849	3.51
	4633.5	21576	2940	3.40
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	4298.8	23255	1450	6.89
	4576.6	21844	2861	3.50
	4594.0	21762	2943	3.40

Paraldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd und Aceton.

Von diesen vier Verbindungen zeigten nach längerer Lichteinwirkung nur Benzaldehyd und Aceton eine leichte Gelbfärbung. Acetaldehyd musste wegen seines hohen Siedepunktes stets stark gekühlt werden (etwa 0° C).

Ausserhalb dieses Gebiets, wo die meisten RAMAN-Linien konzentriert sind, zeigen Acetaldehyd, Benzaldehyd und Aceton je eine fast zusammenfallende Linie, die mit grosser Wahrscheinlichkeit der Carbonylsauerstoff zuzuschreiben ist: diese fehlt gerade beim Paraldehyd, der keine Aldehydreaktion zeigt, und wo man annimmt, dass das Sauerstoffatom in eine Ringverkettung eingeht, also nicht mit einer Doppelbindung aus Kohlenstoffatom gebunden ist. Die genannte Linie (in ultraroten Wellenlängen bei etwa 5.8 μ bis 6.0 μ) kommt auch bei Chloral und Cyanessigsäuremethylester vor, die auch einen Carbonylsauerstoff aufweisen. Die Zusammenstellung der Wellenlängen dieser Linien wird später in einer speziellen Tabelle gegeben. Die ausgewerteten RAMAN-Spektren der vier obengenannten Verbindungen sind aus den Tabellen 9, 10, 11 und 12 ersichtlich.

Tabelle 9. Paraldehyd.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4411.3	22662	276	36.23
	4450.1	22464	474	21.10
	4460.5	22412	526	19.01

Tabelle 9. (Fortsetzung).

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
	4523.7	22100	838	11.93
	4560.1	21923	1015	9.85
	4652.9	21486	1452	6.89
	4981.0	20071	2867	3.49
	5000.0	19995	2943	3.40
	5014.2	19938	3000	3.33
4077.8 (24516 cm ⁻¹)	4634.3	21572	2944	3.40
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	4300.4	23247	1458	6.86
	4576.5	21845	2860	3.50
	4593.6	21763	2942	3.40
	4605.6	21707	3002	3.33

Tabelle 10. Acetaldehyd.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4553.4	21955	983	10.17
	4573.5	21859	1079	9.27
	4630.4	21590	1348	7.41
	4641.7	21538	1400	7.14
	4648.5	21506	1432	6.98
	4712.1	21216	1722	5.81
	4993.9	20019	2919	3.43
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	4588.9	21786	2919	3.43

Tabelle 11. Benzaldehyd.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4386.0	22793	145	68.96
	4404.6	22697	241	41.50
	4444.0	22495	443	22.57
	4479.8	22315	623	16.05
	4486.2	22284	654	15.29
	4522.3	22106	832	12.00
	4557.6	21935	1003	9.99
	4592.2	21770	1168	8.56
	4600.2	21732	1206	8.29
	4685.0	21339	1599	6.25
	4707.4	21237	1701	5.88
	5030.7	19872	3066	3.26

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4077.8				
(24516 cm ⁻¹)	4662.0	21444	3072	3.26
4046.6				
(24705 cm ⁻¹)	4217.6	23703	1002	9.99
	4247.6	23536	1169	8.56
	4254.9	23495	1210	8.27
	4327.3	23102	1603	6.24
	4620.3	21638	3067	3.26

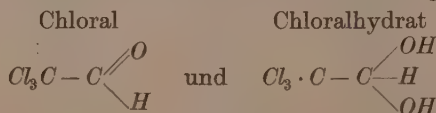
Tabelle 12. Aceton.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3				
(22938 cm ⁻¹)	4514.0	22147	791	12.64
	4572.4	21864	1074	9.31
	4608.9	21691	1247	8.02
	4649.2	21503	1435	6.97
	4705.5	21246	1692	5.91
	4995.2	20013	2925	3.42
4077.8				
(24516 cm ⁻¹)	4630.8	21588	2928	3.42
4046.6				
(24705 cm ⁻¹)	4180.3	23915	790	12.64
	4589.9	21781	2918	3.43

Chloral und Chloralhydrat.

Chloralhydrat wurde im flüssigen Zustand untersucht, weil sein Schmelzpunkt nur 57° C beträgt (farblose Flüssigkeit). Chloral, auch eine farblose Flüssigkeit, zeigt ebenfalls die Linie des Carbonylsauerstoffs, wenn auch mit etwas kleinerer Wellenlänge, als bei anderen untersuchten Verbindungen mit dieser Gruppe; wahrscheinlich sind daran die drei Chloratome schuld, die den Sauerstoffoszillator beeinflussen.

Chloralhydrat hat die Carbonyllinie nicht; es zeigt ja auch keine Aldehydreaktion; das Spektrum ist überhaupt schwach entwickelt, was für die Anwesenheit der Hydroxylgruppe charakteristisch ist. Die üblichen Strukturformeln der beiden Verbindungen



widersprechen nicht den Ergebnissen aus ihren RAMAN-Spektren. Die ausgewerteten Spektren findet man in den Tabellen 13 und 14. Da Chloral ein Wasserstoffatom an einem Kohlenstoffatom mit Doppelbindung hat, sollte dieser eine RAMAN-Linie, die einer ultraroten Wellenlänge zwischen 3.25μ und 3.27μ entspricht, aufweisen; da aber das Spektrum sehr schwach entwickelt ist, so ist es schwer festzustellen, ob die fragliche Linie überhaupt vorhanden ist.

Allylchlorid.

Allylchlorid, eine farblose Flüssigkeit, gibt ein RAMAN-Spektrum mit einer grösseren Zahl von Linien, die auch weniger diffus sind, als die des Allylalkohols, wo die Hydroxylgruppe ihren schädlichen Einfluss ausübt.

Tabelle 13. Chloral.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4397.4	22735	203	49.26
	4405.4	22693	245	40.82
	4410.3	22668	270	37.04
	4419.5	22621	317	31.55
	4444.4	22494	444	22.52
	4479.8	22316	622	16.08
	4502.7	22198	740	13.51
	4526.7	22085	853	11.72
	4578.5	21835	1103	9.07
	4632.9	21578	1360	7.35
	4721.2	21175	1763	5.67

Tabelle 14. Chloralhydrat.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4411.3	22662	274	36.50
	4438.5	22523	415	24.10
	4444.6	22492	446	22.42
	4521.8	22109	829	12.06

Da im Allylchlorid ein Wasserstoffatom an einem Kohlenstoffatom mit Doppelbindung sitzt, so erhält man hier nebst anderen Wasserstoffoszillatoren auch den mit der Wellenlänge 3.27μ , der für solch eine Bindungsart typisch ist. Die Messungsergebnisse gibt die Tabelle 15 wieder.

Tabelle 15. Allylchlorid.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlänge μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4382.0	22814	124	80.64
	4416.1	22634	304	32.89
	4438.0	22526	412	24.27
	4473.5	22348	590	16.95
	4503.4	22200	738	13.55
	4643.6	21529	1409	7.10
	4694.5	21296	1642	6.09
	5003.9	19985	2953	3.39
	5020.6	19918	3020	3.31
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	4292.4	23292	1413	7.08
	4335.3	23059	1646	6.08
	4594.5	21759	2946	3.40
	4611.3	21680	3025	3.31
	4619.2	21643	3062	3.27

Zinntetrachlorid und Cyankalium.

Von anorganischen Verbindungen beanspruchen die letztgenannten ein grosses Interesse; das Zinntetrachlorid, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, ist ein Analogon des Kohlenstofftetrachlorid und daher sollte man auch eine Ähnlichkeit in den RAMAN-Spektren erwarten, aber dies ist nicht der Fall: die Spektren sehen grundverschieden aus. Aus der Tabelle 16 ist zu ersehen, dass das Spektrum aus zwei engen Dubletts besteht.

Tabelle 16. Zinntetrachlorid.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlänge μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4284.0	23336	398	25.13 ¹⁾
	4290.3	23302	364	27.47 ¹⁾
	4377.6	22836	102	98.04
	4383.8	22804	134	74.62
	4429.5	22569	369	27.10
	4436.6	22540	398	25.13
4077.8 (24516 cm ⁻¹)	4139.9	24148	368	27.18

Das Cyankalium wurde in konzentrierter wässriger Lösung untersucht. Hier war das Interesse an die Cyangruppe geknüpft, die schon in anderen organischen Verbindungen gut erkennbar war. Tatsächlich

¹⁾ Antistokesglieder.

erkennt man nur eine RAMAN-Linie (wie das aus der Tabelle 17 hervorgeht), deren ultrarote Wellenlänge etwas abseits von der mittleren Wellenlänge der Cyangruppe anderer Verbindungen steht. Die Cyangruppe im Cyankalium (wässrige Lösung) hat eine etwas grössere Wellenlänge und folglich auch eine kleinere Bindungsstärke zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatom im Vergleich mit anderen organischen Nitrilderivaten. In diesem Falle wird man annehmen müssen, dass wir als Oszillator den freien Cyanion vor uns haben.

Tabelle 17. *KCN*.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm ⁻¹	Frequenz- differenz cm ⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358.3 (22938 cm ⁻¹)	4793.5	22623	2082	4.80
4046.6 (24705 cm ⁻¹)	4419.2	20856	2082	4.80

Schlussfolgerungen.

In einer früheren Arbeit wurde gezeigt¹⁾, wie man die Auswertungen der RAMAN-Spektren für einige Fragen der organischen Strukturanalyse verwenden kann. Dabei wurden diejenigen Oszillatoren ausgewählt, bei denen die entsprechenden RAMAN-Linien in einem Gebiet lagen, wo sie überhaupt selten vorzufinden sind²⁾. Der bequemste war der Wasserstoffoszillator, weil dank der kleinen Masse die Frequenz gross ist, weshalb eine sehr kleine Wellenlänge gemessen wird. Dabei wurde gefunden, dass ein scharf ausgeprägter Unterschied zwischen Wasserstoffbindung an einem Kohlenstoffatom mit nur einfacher oder doppelter Bindung besteht. Ebenso konnte die Nitril-(Cyan-) Gruppe erkannt werden.

In der folgenden Tabelle 18 findet man eine Zusammenstellung der früheren und der neu ausgewerteten Daten, sowie auch der in der Literatur vorhandenen. Die erste Spalte enthält die verschiedenen Verbindungen; die zweite enthält den Wasserstoffoszillator an einem doppelt gebundenem Kohlenstoffatom: man sieht, wie erstaunlich wenig sich die ultraroten Wellenlängen von Stoff zu Stoff ändern; bei zwei Verbindungen, Chloral und Acetaldehyd, wo die Spektren überhaupt sehr schwach waren, konnten diese Wellenlängen nicht

¹⁾ A. PETRIKALN, Z. physikal. Chem. (B) 3, 360. 1929. ²⁾ Diese Erscheinung erwähnen auch A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. 17, 366. 1929.

Tabelle 18.

Verbindungen \ Bindungstypen	$\begin{array}{c} H \\ \\ -C= \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ -C- \\ \end{array}$	$-C \equiv N$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$
Benzol	3.27			
Toluol	3.27	3.43 3.49		
Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$	3.26	3.37		
Benzotrichlorid $C_6H_5 \cdot CCl_3$	3.25			
Chlorbenzol	3.26			
Brombenzol	3.27			
Benzonitril, $C_6H_5 \cdot CN$	3.25			4.48
Benzylitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$	3.27	3.42		4.42
Phenol	3.25			
Benzaldehyd	3.26			5.88
Pyridin	3.27			
Naphthalin	3.26			
Athylendichlorid, $CHCl = CHCl$ ¹⁾	3.25			
Allylchlorid $CH = CH \cdot CH_2Cl$	3.27	3.31 3.39		
Allylalkohol $CH = CHCH_2OH$ ²⁾	3.25	3.32 3.41		
Methylalkohol ²⁾		3.40	3.53	
Athylalkohol ²⁾		3.36 3.41 3.48 3.55		
Amylalkohol ²⁾		3.38 3.47		
Acetaldehyd	?	3.43		5.81
Chloral $CCl_3 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$?			5.67
Chloralhydrat $CCl_3 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{array}$?		
Paraldehyd		3.33 3.40 3.49		
Aceton $CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \\ O \end{array} \cdot CH_3$		3.42		5.91
Essigsäure ³⁾		3.40		5.99
Propionsäure ³⁾		3.38		6.01
Buttersäure ³⁾		3.40		6.02
Cyanessigsäures-Methylester $CN - CH_2 \cdot C \begin{array}{c} \\ O \end{array} OCH_3$		3.39	4.41	?
Dichlormethan CH_2Cl_2 ¹⁾	3.35			
Chloroform $CHCl_3$	3.32			
Nitromethan $CH_3 \cdot NO_2$	3.36			
Acetonitril CH_3CN		3.40	4.44	
Dichloräthan $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	3.35			
Tetrachloräthan $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ ¹⁾	3.35			
Tetrachloräthylen $CCl_2 = CCl_2$ ¹⁾				
Hexan		3.41 3.49		
Cyclohexan		3.40 3.50		
Cyclohexanol		3.40 3.50		
Cyankalium			[4.80]	

¹⁾ Aus der Arbeit von P. PRINGSHEIM und B. ROSEN, Z. Physik 51, 741. 1928²⁾ Aus der Arbeit von S. VENKATESWARAN und A. KARL, Z. physikal. Chem. (B) 146. 1928. ³⁾ Aus der Arbeit von S. VENKATESWARAN, Philos. Mag. (7) 7, 597. 1929

gemessen werden. Die dritte Spalte zeigt eine grosse Verschiedenheit¹⁾, da hier die Verbindungen mit Wasserstoffatomen an einfach gebundene Kohlenstoffatome mehrere Wellenlängen geben, so wurde übersichtshalber ganz willkürlich eine Einordnung in vier Gruppen vorgenommen, von $3.32\ \mu$ bis $3.38\ \mu$, $3.38\ \mu$ bis $3.44\ \mu$, $3.44\ \mu$ bis $3.50\ \mu$ und $3.50\ \mu$ bis $3.56\ \mu$; nur beim Chloralhydrat konnte wegen des sehr schwachen Spektrums keine Wasserstofflinie gemessen werden.

Die vierte Spalte charakterisiert die Nitrilgruppe. Bei einer wässrigen Cyankaliumlösung ist die Nitrillinie stärker verschoben, weil wir hier ein freies Cyanion vor uns haben.

Die letzte Spalte soll den Carbonylsauerstoff repräsentieren; die Wellenlängen schwanken recht stark, aber die Linien liegen noch immer ausserhalb des gewöhnlich dicht besetzten Gebiets, so dass die Anwesenheit der genannten Linien direkt auffällt, sobald in der Verbindung ein Carbonylsauerstoff vorhanden ist. Beim Cyanessigsäuremethylester konnte wegen des starken kontinuierlichen Spektrums in dieser Gegend die Carbonyllinie nicht mit Sicherheit angegeben werden.

Das eben Gesagte soll eine Anregung geben, die Analyse der RAMAN-Spektren für die organischen Strukturfragen zu verwenden. Dabei wird man aber in Betracht ziehen müssen, dass diese Methode wegen der verschiedenen Schwierigkeiten, die bei ihrer Anwendung auftreten, sich nicht allgemein wird einbürgern können, aber in einzelnen Fällen wird sie mit Erfolg anwendbar sein. Die Methode ist sehr wertvoll noch deshalb, weil man keine chemischen Operationen mit Stoffen ausführen muss; es wird nur der gegenwärtige Zustand fixiert.

Sehr lästig ist das Schwanken der Wellenlänge bei demselben Oszillator in verschiedenen Verbindungen: dies stammt von dem Einfluss benachbarter Gruppen. Eine analoge Erscheinung ist schon lange bei den organischen Farbstoffen bekannt; durch Einführung verschiedener Gruppen ändert sich der Farbton, und wenn man den Gruppeneinfluss kennt, so ist es möglich, die entsprechenden Änderungen vorauszusagen. Etwas Ähnliches könnte auch bei den RAMAN-Linien sein, nur ist das Versuchsmaterial noch zu spärlich, um einen Gruppeneinfluss quantitativ fassen zu können.

¹⁾ Bei den Untersuchungen über die Absorptionsspektren von Benzol, Hexan und Cyclohexan gelangt JOSEPH W. ELLIS (Physical Review [2] **33**, 27. 1929) ebenfalls zu dem Resultat, dass es verschieden stark gebundene Wasserstoffatome an einem Kohlenstoffatom gibt.

Über den Gültigkeitsbereich der Methode der verdünnten Lösungen für die Bestimmung des Dipolmoments.

Von

Otto Werner ¹⁾.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 6. 29.)

Nach einer Diskussion der Bedeutung und der Bestimmungsmöglichkeit einzelnen Komponenten der Gesamtpolarisation werden Messungen der Dielektrizitätskonstante (DK) von Lösungen des Tetraäthylammoniumpikrats in Benzol mitgeteilt und an dem Verlauf der Polarisationskonzentrationskurve gezeigt, daß bei diesem Salz augenscheinlich selbst in benzolischer Lösung eine Ionenspaltung vorliegt, die eine Bestimmung des elektrischen Moments nach der Methode der verdünnten Lösungen als nicht möglich erscheinen läßt.

Die Bestimmung des Dipolmoments auf Grund der DEBYESchen Theorie erfolgt nach zwei Methoden. Die erste Methode fusst auf der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Polarisation; die zweite Methode, deren Wert in ihrer Anwendbarkeit auf nicht unzersetzt verdampfbar-ke Flüssigkeiten und feste Stoffe liegt, bedient sich der Möglichkeit, durch Auflösung des zu untersuchenden Stoffes in genügender Verdünnung in einem dipolfreien Lösungsmittel eine Spaltung etwa vorhandener Assoziationsprodukte bis zu den freien Einzelmolekeln vornehmen zu können. Aus der auf diesem Wege durch elektrische Messungen erhaltenen Orientierungspolarisation folgt dann nach den bekannten DEBYESchen Formeln die Berechnung des Dipolmoments ²⁾.

Für die Anwendbarkeit der zweiten Methode bestehen freilich verschiedene Voraussetzungen. Abgesehen von der selbstverständlichen Voraussetzung der Löslichkeit des zu untersuchenden Stoffes in dem dipolfreien Lösungsmittel ist die erste und wichtigste, daß das Moment nur von dem elektrischen Feld abhängig und nicht anderen weitigen Einflüssen, insbesondere von seiten der Molekeln des Lösungsmittels unterworfen ist ³⁾. Mit anderen Worten: Es muss die Gültigkeit

¹⁾ OTTO WERNER, Fellow of the International Education Board. ²⁾ V. DEBYE, Handbuch der Radiologie, Bd. VI, S. 597 ff. ³⁾ K. L. WOLF (Z. physik. Chem. (B) **2**, 39. 1929) weist darauf hin, dass die zu Dipolmessungen meistens verwendeten Lösungsmittel Benzol, Hexan und Tetrachlorkohlenstoff hinsichtlich ihrer Indifferenz nicht als völlig gleichwertig zu betrachten sind, sondern gewisse individuelle Unterschiede zeigen. Am geeignetsten scheint noch Hexan zu sein.

des sogenannten Additionsgesetzes sichergestellt sein, welches besagt, dass sich die gemessene Gesamtpolarisation additiv aus der Polarisation des Lösungsmittels und der des gelösten Stoffes zusammensetzt:

$$P_{1/2} = P_1 \cdot c_1 + P_2 \cdot c_2.$$

Hier bedeuten $P_{1/2}$ die gemessene Polarisation, P_1 und P_2 die Polarisation des Lösungsmittels bzw. die des gelösten Stoffes. c_1 und c_2 sind die zugehörigen Konzentrationen, ausgedrückt in Molenbrüchen. Durch Auflösung der Gleichung nach P_2 erhält man die Polarisation des gelösten Stoffes.

Ob tatsächlich die von diesem Gesetz geforderte lineare Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration vorhanden ist, erkennt man leicht an dem Verlauf der $P_{1/2}-c$ -Kurve. Bei Verwendung eines dipolfreien Lösungsmittels und normaler homöopolarer Verbindungen als gelösten Stoff, ist der aus einer Anzahl gemessener Punkte nach obiger Gleichung bestimmte Wert P_2 konstant, d. h. die $P_{1/2}-c$ -Kurve verläuft bei genügend hohen Verdünnungen geradlinig. Mit zunehmender Konzentration ist ein Abweichen von der Geraden zu erkennen und damit ist infolge der einsetzenden Bildung von Assoziationsprodukten der Gültigkeitsbereich des Additionsgesetzes abgegrenzt. Da die Bildung der Assoziationsprodukte meist von einer Abnahme des Moments begleitet ist, so zeigt die Kurve gegenüber der Konzentrationsachse in diesem Bereich eine im allgemeinen zunehmende konkave Krümmung, die ihren Endpunkt bei der Konzentration 1 in der Polarisation des reinen Stoffes findet. Nur die Extrapolation des geradlinigen Teils der Kurve führt zu dem gewünschten Wert für die Gesamtpolarisation¹⁾. Dass der im vorstehenden beschriebene Kurvenverlauf nicht immer die Regel ist, soll weiter unten an einem experimentellen Beispiel gezeigt werden.

Diese Gesamtpolarisation setzt sich, wie DEBYE²⁾ und besonders L. EBERT³⁾ gezeigt haben, aus drei Größen additiv zusammen:

$$P = P_o + P_A + P_E.$$

Der für die Berechnung des Moments in Frage kommende Anteil ist die der Orientierung der Gesamtmolekel zukommende Orientierungspolarisation P_o ; daneben ist aber noch 1. die durch Polarisation oder Deformation der Atome bedingte Atompolarisation P_A (bzw. Ionen-

¹⁾ Zur Methodik der Extrapolation vgl. auch G. HEDESTRAND, Z. physikal. Chem. (B) 2, 428. 1929. ²⁾ P. DEBYE, loc. cit. ³⁾ L. EBERT, Z. physikal. Chem. 113, 1. 1924.

polarisation P_l) und 2. die aus den Refraktionsdaten nach der LORENZ-LORENTZschen Gleichung zu berechnende Elektronenpolarisation P_E zu berücksichtigen.

Nimmt man mit EBERT an, dass in erster Annäherung diese Atom-polarisation im flüssigen und im festen Zustand die gleiche ist, so kann man zu einer angenäherten Abschätzung dieser Grösse gelangen durch Anwendung der CLAUSIUS-MOSSOTTischen Gleichung auf die DK des festen Stoffes

$$\frac{\epsilon_{\text{fest}} - 1}{\epsilon_{\text{fest}} + 2} \cdot \frac{M}{d_{\text{fest}}} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \sim P_A.$$

Im festen Aggregatzustand kommt eine Einstellung permanenter Dipole nicht mehr in Frage, so dass wir es tatsächlich nur mit einer Deformation der Elektronen bzw. der Atome und Atomgruppen zu tun haben. Die zweite Möglichkeit zur Bestimmung von P_A beruht auf der Untersuchung der Refraktion des Stoffes im ultraroten Gebiet, da das Resonanzmaximum dieser Resonatoren im Gebiet ultraroter Frequenzen liegt. Doch ist bisher das experimentelle Material leider noch zu gering, als dass es einer allgemeineren Anwendung fähig wäre.

Soweit typische homöopolare Stoffe in Frage kommen, ist der Wert von P_A verglichen mit P_0 im allgemeinen klein, so dass durch Ungenauigkeiten in der Abschätzung von P_A kein so grosser Fehler in der Berechnung des Moments besteht, um so weniger, als das Moment ja proportional der Wurzel aus der Konzentration ist.

Wie schon erwähnt, kann die Berechnung der Summe $P_A + P_E$ aus dem Molekulargewicht und der Dichte der festen Substanz erfolgen nach der CLAUSIUS-MOSSOTTischen Beziehung:

$$\frac{\epsilon_{\text{fest}} - 1}{\epsilon_{\text{fest}} + 2} \cdot \frac{M}{d_{\text{fest}}} = P_A + P_E.$$

Die Formel lässt erkennen, dass für die Summe $P_A + P_E$ neben dem Wert der DK die Grösse des scheinbaren Molekularvolumens $\frac{M}{d}$ von massgebender Bedeutung ist. Dass bei grossem Molekulargewicht und verhältnismässig geringer Dichte dieser Summe $P_A + P_E$ recht beträchtliche Werte erreichen kann, soll an dem weiter unten näher zu behandelnden Salz Tetraisoamylammoniumpikrat gezeigt werden. Das Molekulargewicht dieser Verbindung beträgt 526.40, seine Dichte ist 1.28¹⁾. Die DK der Verbindung im festen Zustand ist noch nicht

¹⁾ P. WALDEN, H. Ulich und E. BIRR, Z. physikal. Chem., COHEN-Festband 1927, S. 508.

bekannt. Sie möge hier mit 5 angesetzt werden, ein Wert, der wahrscheinlich nicht zu hoch gegriffen ist. Unter diesen Voraussetzungen berechnet man nach obiger Formel $P_A + P_E \sim 235 \text{ cm}^3$. Schon diese sehr unzulängliche Berechnung zeigt, wie beträchtlich die Werte sind, die die Summe $P_A + P_E$ unter Umständen annehmen kann. Rechnet man für P_E etwa 160, so bleiben für P_A immer noch 75 cm^3 übrig¹⁾. Mit der Zunahme des absoluten Werts von P_A verbunden mit der Unsicherheit seiner Bestimmung wächst aber auch seine Bedeutung als Korrektionsglied für P_0 .

In einer relativen Kleinheit des Wertes P_A liegt also die zweite Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode überhaupt. Denn wie schon bemerkt, ist auch die von L. EBERT angegebene Methode zur Abschätzung von P_A nur eine Annäherung. Es ist nicht wahrscheinlich, insbesondere bei Stoffen, die bereits auf der Grenze zu den heteropolaren Verbindungen stehen, dass die Atompolarisation, wie sie aus den Messungen der DK der festen Substanz erhalten wird, tatsächlich identisch ist mit derjenigen, die wir bei den unassozierten Molekeln in verdünnter Lösung vorfinden²⁾.

Die Bestimmung von P_E , des zweiten Glieds der Summe, macht verhältnismässig nur geringe Schwierigkeiten, da es ja aus den experimentell leicht zu erhaltenden Refraktionsdaten jederzeit zugänglich ist.

So gelangen wir endlich zu dem eigentlichen Wert P_0 für die Orientierungspolarisation, mit dessen Hilfe nach den bekannten DEBYESchen Formeln das Moment berechnet werden kann. Dass unter Umständen auch hier Kritik geboten ist, zeigt der bei HØJENDAHL³⁾ behandelte Fall, dass der permanente Dipol nicht starr (rigid) ist, sondern dass in ihm drehbare Gruppen vorhanden sind, wie insbesondere die $-O-X$ -Bindung, wo X ein Radikal oder auch ein Atom bedeuten kann. Es ist einleuchtend, dass im Falle der um eine Einzelbindung drehbaren Gruppe das gemessene Moment nur ein Mittelwert ist, und dass das sich tatsächlich einstellende Gleichgewicht wesentlich von der Temperatur und vielleicht auch von der Natur des Lösungsmittels abhängen kann⁴⁾; es mag so verständlich erscheinen, dass HØJENDAHL zu dem Schluss kommt, dass in diesen

¹⁾ Vgl. hier auch z. B. die hohen P_A -Werte, die L. EBERT (Z. physikal. Chem. 114, 430. 1924) für Citronensäure und Rohrzucker errechnet, und die ebenfalls sehr deutlich die nicht zu unterschätzende Bedeutung des Ultrarotgliedes erkennen lassen.

²⁾ CHR. HØJENDAHL, Studies of Dipolemoment, S. 16. Kopenhagen 1928. ³⁾ HØJENDAHL, loc. cit. ⁴⁾ Vgl. hierzu Anm. 3 auf S. 312.

Fällen der Bestimmung des Moments wenig realer Wert beizumessen ist. Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, dass durch eine derartige Betrachtungsweise auch z. B. Abweichungen verständlich werden, wie sie von P. WALDEN und O. WERNER¹⁾ bei den Momenten der Chlorphenole, Kresole und Kresylmethyläther (verglichen mit durch Vektorenzusammensetzung errechneten Momenten) aufgezeigt sind, und wie sie HØJENDAHL ebenfalls für substituierte Phenole, die Nitranisole, gefunden hat²⁾.

HØJENDAHL sucht ähnlich wie es WILLIAMS zur Erklärung des Moments der Hydrochinondiäthyläther getan hat, die Biegsamkeit der $-O-X$ -Bindung (die ja durch das Vorhandensein eines Moments beim Wasser bewiesen ist) für diese Anomalien verantwortlich zu machen. Im Falle des Hydrochinondiäthyläthers, den WILLIAMS zur Erklärung des von ihm gefundenen Moments ($\mu = 1.7 \cdot 10^{-18}$) folgendermassen schematisch darstellt:



ist freilich ein Grund für die gegenseitige Anziehung der Äthylgruppen nicht so ganz zu erkennen, und man wird wohl zweckmässiger, wie es WILLIAMS auch schon selber andeutet, von dem zweidimensionalen Schema zu einem dreidimensionalen dynamischen Modell übergehen, bei dem die aliphatischen Gruppen um die Sauerstoffbindung rotierend gedacht werden. Damit verschwindet aber auch hier die reale Grundlage für ein stabiles Moment und wir hätten es auch hier mit einem Angehörigen jener Gruppe zu tun, die HØJENDAHL als unstarr (pliable) bezeichnet.

Der Zusammenhang dieser Überlegungen mit der gegenwärtig sehr im Vordergrund des Interesses stehenden Frage nach der Konstitution des Pentaerythrits und seiner Derivate mag hier nur angedeutet werden. Nach L. EBERT, R. EISENSCHITZ und v. HARTEL³⁾ zeigen C_{α_4} -Verbindungen mit sauerstoffhaltigen α -Substituenten ein Moment, während Verbindungen vom Typus $C(CH_2Br)_4$ kein Moment

¹⁾ P. WALDEN und O. WERNER, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 10. 1929. ²⁾ K. L. WOLF (Z. physikal. Chem. (B) **3**, 128. 1929) kommt neuerdings unter bestimmten Annahmen für den Winkel der $O-X$ -Bindung in den genannten Fällen zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. ³⁾ EBERT, EISENSCHITZ und v. HARTEL, Z. physikal. Chem. (B) **0**, 94. 1928.

haben. Vielleicht könnten Messungen über die Temperaturabhängigkeit von Dipolmomenten näheren Aufschluss über die Frage nach der Stabilität der molekularen Dipole geben¹⁾. Es würde sich dann möglicherweise herausstellen, dass die Momente dieser „unstarren“ Verbindungen mit den besprochenen *O—X*-Bindungen eine Temperaturabhängigkeit zeigen, die den einfacheren „starren“ Dipolmolekeln nicht oder nur in geringem Masse zukommt. Es würde daraus folgen, dass dem Rückschluss von Dipolmoment auf die Konstitution in solchen Fällen nur eine bedingte Bedeutung beizumessen ist²⁾.

Die letzte Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode der verdünnten Lösungen ist, dass die durch die Verdünnung hervorgerufene Aufspaltung der Assoziationsprodukte zu den freien Einzelmolekeln auch tatsächlich bei diesen stehen bleibt; im Falle der homöopolaren Verbindungen wird man dies wohl immer bejahen können. Zweifelhaft wird diese Frage erst, wenn wir es mit heteropolaren Stoffen, d. h. mit Salzen und salzartigen Verbindungen zu tun haben, wobei bei dem ziemlich breiten Übergangsgebiet zwischen den beiden Gruppen eine Entscheidung über die Zugehörigkeit nicht immer ganz leicht fallen dürfte.

Dass selbst in Lösungsmitteln mit geringer DK eine Aufspaltung heteropolarer Stoffe, insbesondere organischer Salze bis zu Ionen stattfinden kann, ist z. B. durch die Messungen von P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER³⁾ der DK-Konzentrationsabhängigkeit von tetraalkylierten Ammoniumsalzen in Chloroform, Anilin, Äthylenchlorid und anderen nachgewiesen worden. Ferner durch die Leitfähigkeitsmessungen dieser Salze in Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen von GLOY⁴⁾ und neuerdings in Äthylenchlorid von P. WALDEN und BUSCH⁵⁾.

Die Untersuchung von Salzen in typischen Kohlenwasserstoffen steht meist ihre Unlöslichkeit entgegen. Doch sind einige Ausnahmen

¹⁾ Eine experimentelle Arbeit über die Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation erscheint in Kürze. ²⁾ Erst nach Abschluss der vorliegenden Arbeit erhielt der Verfasser Kenntnis von der Arbeit von W. HÜCKEL, Z. physikal. Chem. (B) 2, 451. 1929.

HÜCKEL kommt darin zu dem gleichen Schluss, dass in bestimmten Fällen, insbesondere in dem des Pentaerythrits, der Rückschluss von Dipolmoment auf die Konstitution nicht zulässig ist. Das von ESTERMANN nach der Molekularstrahlenmethode beim Pentaerythrit gefundene Moment braucht noch nicht als ein Beweis gegen die Tetraederstruktur angesehen werden. ³⁾ P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER, Z. physikal. Chem. 116, 261. 1925. ⁴⁾ GLOY, Diss. Rostock 1927. ⁵⁾ P. WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Chem. 140, 89. 1929.

bekannt, zu denen neben den von P. WALDEN vorgeschlagenen höheren tetraalkylierten Ammoniumsalzen auch ein anorganischer Vertreter, das Silberperchlorat, gehört. Das Dipolmoment des Silberperchlorats ist vor einiger Zeit von I. W. WILLIAMS¹⁾ bestimmt worden, der den hohen Wert $\mu = 4.7 \cdot 10^{-18}$ fand.

Es soll im folgenden an dem Beispiel des Tetraisoamylammonium-pikrats gezeigt werden, wie der besprochenen Methode zur Bestimmung des Moments Grenzen durch die Dissoziation des Salzes gesetzt sind.

Die Durchführung der Messungen erfolgte nach der von P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER (loc. cit.) beschriebenen Kurzwellenresonanzmethode. Das Salz selbst war früher von H. GLOY (loc. cit.) hergestellt worden und wurde nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform und Äther und Trocknung im Vakuumexsiccator über P_2O_5 direkt zur Messung verwendet. Die Bestimmung der Dichten erfolgte in einem OSTWALD-SPRENGEL-Pyknometer.

Die folgende Tabelle sowie die Fig. 1 zeigen die Resultate:

Molenbruch des Pikrates	Molenbruch Benzol	Dichte	DK	$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_1 \epsilon_1 + M_2 \epsilon_2}{d}$
0	1.0000	0.87713	2.262	26.348
0.000013	0.999987	0.87724	2.262	26.347
0.000030	0.999970	0.87737	2.266	26.396
0.000064	0.999936	0.87759	2.277	26.564
0.000119	0.999881	0.87780	2.306	26.986
0.000462	0.999538	0.87825	2.425	28.041

Die Hauptfehlerquelle liegt in der Konzentrationsbestimmung, da die Löslichkeit des Salzes in Benzol sehr gering ist und so nur sehr verdünnte Lösungen gemessen werden konnten. Die Lösungen wurden durch Zusatz gewogener Mengen konzentrierter Lösung zu einer gewogenen Menge reinen Lösungsmittels sehr sorgfältig hergestellt. Das als Lösungsmittel verwendete Benzol wurde durch häufig wiederholte Destillation und Aufbewahrung über Natrium gereinigt. Die Dichtebestimmungen der konzentrierteren Lösungen und des reinen Lösungsmittels wurden sorgfältig bei 20° vorgenommen. Die Dichten der höheren Verdünnungen wurden aus diesen Werten durch graphische Interpolation gewonnen. Die Bestimmung der DK-Werte erfolgte mit der höchsten mit der Methode möglichen Genauigkeit von etwa $\pm 1^0_{/100}$. In den in der letzten Spalte angegebenen Polarisationswerten ist die zweite Stelle hinter dem Komma noch als sicher zu betrachten.

¹⁾ J. W. WILLIAMS und R. J. ALLGEIER, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2416. 1927.

Betrachten wir die Absolutwerte der Änderung der DK mit der Konzentration, so zeigt sich, dass diese trotz der geringen Konzentrationen verhältnismässig sehr stark ansteigen. Ihrem Gange nach, wie insbesondere auch die graphische Darstellung erkennen lässt, kann jedoch von einem linearen Kurvenverlauf, d. h. von einer Gültigkeit des Additionsgesetzes keine Rede sein. Der bei grösseren Verdünnungen geradlinige Verlauf der Kurve, der bei grösserer Genauigkeit wahrscheinlich auch den z. B. in Chloroform gefundenen Abfall der DK-Werte (vgl. P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER, loc. cit.) hätte erkennen lassen, legt vielmehr die Vermutung nahe, dass es sich hier

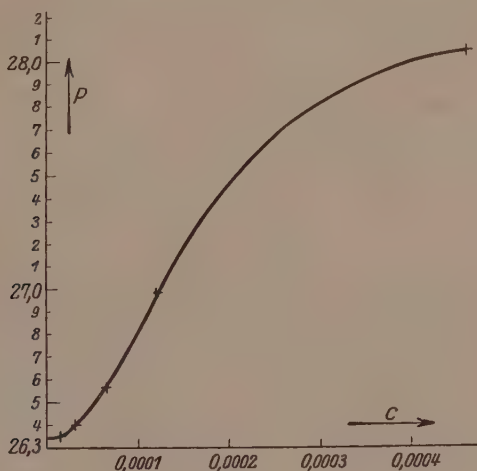


Fig. 1.

augenscheinlich um Spaltprodukte, d. h. um Ionen ohne eigenes Moment handeln muss. Sehr bald aber erfolgt dann der sehr steile Anstieg, der der Anwesenheit freier undissoziierter Einzelmolekeln zuzuschreiben sein wird. Hierbei ist natürlich schwer zu unterscheiden, ob es sich um die Wirkung permanenter Dipole im DEBYESchen Sinne oder der Ionenpolarisation handelt, wobei für den Fall heteropolarer Stoffe noch die weitere Frage gestellt werden kann, wie weit diese beiden Polarisationsarten identisch sind. Verfolgen wir den Kurvenverlauf weiter, so zeigt sich, dass schon sehr bald wieder ein Umbiegen zu verzeichnen ist, welches auf die einsetzende Bildung von Assoziationsprodukten schliessen lässt. Hierbei ist zu vermerken, dass dieses Um-

biegen bereits bei weit höheren Verdünnungen erfolgt, als dies im allgemeinen bei normalen homöopolaren Stoffen beobachtet wird.

Von einer Konstanz der P_2 -Werte kann unter diesen Umständen natürlich keine Rede sein. Es erscheint daher im gegenwärtigen Stadium unserer Kenntnisse unmöglich, auf dem genannten Wege zu genaueren Aussagen über den Polarisationszustand typisch heteropolarer Verbindungen zu kommen. Wie weit freilich andere Methoden hierzu imstande sind, es sei nur an die Molekularstrahlenmethode erinnert, soll hier nicht erörtert werden.

Untersuchungen über die DK fester und geschmolzener organischer Salze vom obigen Typus, sowie ihres optischen Verhaltens sind im Rostocker physiko-chemischen Institut geplant und dürften zusammen mit den Leitfähigkeitsmessungen an den geschmolzenen Salzen¹⁾ nähere Aufschlüsse über die Natur und das Verhalten dieser interessanten Verbindungen bringen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist Anfang des Jahres 1928 im physiko-chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt worden.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Bedeutung und die Möglichkeit der Bestimmung der einzelnen Anteile der nach der Methode der verdünnten Lösungen erhaltenen Gesamtpolarisation kritisch behandelt.

2. Es wird insbesondere auf die Unsicherheit in der Bestimmung der Grösse P_4 hingewiesen, die bei heteropolaren Stoffen mit grossem Molvolumen Werte erreichen kann, die sie über die Bedeutung einer kleinen Korrektonsgrösse weit hinausheben.

3. Es wird auf die HØJENDAHLsche Unterscheidung zwischen starren und unstarren Dipolen hingewiesen und die Frage diskutiert, wie weit es möglich ist, experimentell die beiden Arten zu unterscheiden. Im Falle der unstarren Dipole erscheint ein Rückschluss von Dipolmoment auf die Konstitution nicht immer zulässig.

4. Es wird an dem Beispiel des Tetraisoamylammoniumpikrats experimentell die Unmöglichkeit der Bestimmung des Dipolmoments für gewisse heteropolare Verbindungen nach der Methode der verdünnten Lösungen nachgewiesen.

¹⁾ Vgl. P. WALDEN, H. ULICH und J. E. BIRR, Z. physikal. Chem., COHEN-Festband 1927, S. 495. 131, 1 bis 20, 21 bis 30, 31 bis 48. 1927.

Das Translationsgitter der Methylcellulose.

Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. II ¹⁾.

Von

Carl Trogus und Kurt Hess.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 5. 29.)

Es wird das Translationsgitter faseriger Trimethylcellulose zu $a = 21.3 \text{ \AA}$, $b = 25.6 \text{ \AA}$, $c = 11.3 \text{ \AA}$ bestimmt und die sich aus dem Diagramm ergebenden Folgerungen für den Faserbau und die Konstitution der Cellulose besprochen.

I. Einleitung.

Von allen Cellulosederivaten hat für Konstitutionsfragen der Cellulose die Methylcellulose eine besondere Bedeutung. Ihre hydrolytische Spaltung zu 2, 3, 6-Trimethylglucose (I auf S. 342) wird vielfach dahingehend gedeutet, dass die Kohlenstoffatome 1, 4 und 5 die Verknüpfung der Hexosegruppen in Methylcellulose und Cellulose vermitteln. Dies ist die Methylcellulose zu einer wichtigen Stütze für die in der letzten Zeit wieder stark in den Vordergrund getretene Hauptvalenztheorie der Cellulose geworden, bei der eine gleichförmige Verknüpfung von Glucosegruppen an Kohlenstoffatom 1 und 4 durch Wasserstoffbrücken angenommen wird ²⁾. Bekanntlich sind auch die Röntgendiagramme von Cellulose bzw. Hydratcellulose im Sinne einer geordneten Konstitution gedeutet worden ³⁾. In Verfolgung des Arbeitsplans der I. Mitteilung erschien es uns daher von besonderem Interesse, das Translationsgitter der Trimethylcellulose kennen zu lernen.

II. Die Eigenschaften der Trimethylcellulose.

Eine wichtige Rolle für den Erfolg der Gitterbestimmung fällt naturgemäss der präparativen Darstellung der Methylcellulose zu. Zusammen mit Herrn Dr. WALTHER SCHÖN ist die Methylierung natür-

¹⁾ I. Mitteilung: K. HESS u. C. TROGUS, Berl. Ber. **61**, 1982. 1928. ²⁾ K. FREUDENBERG und E. BRAUN, Ann. Chem. **460**, 288. 1928. K. FREUDENBERG, Ann. Chem. **461**, 1. 1928. ³⁾ K. H. MEYER und H. MARK, Berl. Ber. **61**, 593. 1928. K. H. MEYER, angew. Chem. **41**, 939. 1928. Naturwiss. **16**, 781. 1928. H. MARK und K. H. MEYER, physikal. Chem. (B) **2**, 115. 1929. H. MARK, Naturwiss. **16**, 898. 1928. Z. angew. Chem. **42**, 52. 1929. K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 380. 1929.

licher Ramiefasern durch passende Wahl der Reaktionsbedingungen bis zur Aufnahme von drei Methylgruppen je $C_6H_{10}O_5$ ohne wesentliche Verlagerung der Micelle durchgeführt worden¹⁾. Das für die Röntgenuntersuchung benutzte Präparat hatte folgende Eigenschaften: Methoxylgehalt 44.9%, während sich für 3 OCH_3 $C_6H_{10}O_5$ 45.5% berechnet. Das spez. Gewicht war für die Fasern $s=1.271$ (19°), für einen daraus nach Lösung in Chloroform hergestellten Film $s=1.262$ (19°); beide Bestimmungen waren nach der Auftriebmethode in Äther durchgeführt worden²⁾, worin die Präparate keine Quellung erkennen lassen (Mikroskop). Möglicherweise ist das spez. Gewicht der einzelnen Mizelle noch etwas höher, wahrscheinlich gegen 1.3 (vgl. S. 338).



Fig. 1a.



Fig. 1b.

Fig. 1a (Vergrößerung 1:68) zeigt das mikroskopische Bild einiger willkürlich dem untersuchten Material entnommener Einzelfasern, Fig. 1b Fasern vor der Methylierung. Aus dem Vergleich von Fig. 1a und Fig. 1b geht hervor, dass die Fasern bei der Methylierung in ihrer äusseren Struktur weitgehend erhalten geblieben sind. Der Querschnitt der methylierten Fasern nähert sich gegenüber dem bekannten länglichen Querschnitt der natürlichen Fasern der Kreisform; der Durchmesser der methylierten Fasern zeigt aber gegenüber dem grössten Durchmesser der natürlichen Fasern keine mit Sicherheit feststellbare Vergrößerung. In Richtung der Faserachse ist die Doppelbrechung positiv (bei den Naturfasern bekanntlich negativ).

¹⁾ Über die präparative Darstellung wird an anderem Orte berichtet. ²⁾ Man vergleiche dazu H. DE MOSENTHAL, J. Soc. Chem. Ind. **26**, 443. 1907. Z. angew. Chem. **20**, 1973. 1907.

Die Festigkeit der methylierten Fasern ergab sich aus der Bestimmung im KRAIS-KEYLSchen Einzelfaserzerreissapparat zu 14.3 g, während die rohe Ramiefaser 32.5 g ergab. Die Werte sind Durchschnittswerte von 50 Bestimmungen an in bezug auf die Faserdicke übereinstimmenden Einzelfasern¹⁾. Wenn danach auch die Festigkeit nach der Methylierung um 56% abgenommen hat, so ist sie doch noch recht erheblich; sie entspricht etwa der handelsüblicher Viscoseseide.

Die methylierten Fasern werden schnell und vollständig von Chloroform zu viscosen Lösungen aufgenommen. Die durch Äther aus den Chloroformlösungen abgeschiedene und mit Äther gründlich erriebene desorganisierte Methylcellulose wird von Wasser bei 0°C schnell und vollständig zu schwach opalisierenden Lösungen aufgenommen; z. B. kann man so 1%ige Lösungen ohne Schwierigkeit erstellen.

III. Das Diagramm der Methylcellulose I.

Danach stand die Trimethylcellulose in Form einwandfreier Fasern zur Verfügung, für die entsprechend der bekannten Orientierung der Ramielkristallite ein reales Faserdiagramm erwartet werden konnte. Im folgenden wird gezeigt, dass sich aus dem recht scharfen Diagramm nach den bekannten Grundsätzen ein Translationsgitter ableiten lässt. Man muss sich aber darüber im klaren sein, dass trotz der hier erzielten guten Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung der Wert derartiger Gitterbestimmungen immer von einem beschränkten Wert bleibt²⁾. Im besonderen sind wegen der Schwierigkeit, eine nicht diatrope Interferenz eindeutig zu indizieren, die Gitterperioden quer zur Faserachse nicht sicher³⁾. Nachdem es in früheren Arbeiten gelungen ist, die Trimethylcellulose in bereits mikroskopisch erkennbaren Kristallen abzuscheiden⁴⁾, besteht die Hoff-

¹⁾ Die Festigkeitsbestimmungen wurden im Textillaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Leverkusen, durch freundliche Vermittlung von Herrn Direktor Dr. WALTHER ausgeführt. Wir möchten auch an dieser Stelle dafür unseren besten Dank aussprechen.

²⁾ Man vergleiche dazu H. MARK, Vortrag, Naturforscherversammlung, Düsseldorf, B. 59, 2996. 1926 und zwar Absatz 2; J. R. KATZ in HESS, Chemie der Cellulose, 1828, S. 620 u. S. 655. ³⁾ Dieselben Schwierigkeiten bestehen bekanntlich auch für die Cellulose. Ein erfolgreicher Versuch, durch Erzwingung einer höheren Ordnung der Kristallite (Deformationsversuche, vgl. R. O. HERZOG und W. JANKE, Z. Physik 52, 755. 1929) diese Lücke auszufüllen ist unlängst von K. WEISSENBERG für die Hydratcellulose unternommen worden, Naturwiss. 17, 181. 1929.

⁴⁾ K. HESS und H. PICHLMAYR, LIEBIGS Ann. 450, 29. 1926; 466, 93. 1928).

nung, grössere Kristallindividuen zu gewinnen, die für Drehkristallaufnahmen geeignet sind. Wir betrachten daher die Bestimmungen am Faserdiagramm nur als einen vorläufigen Versuch, von dieser Seite einen Beitrag zum Konstitutionsproblem der Cellulose zu geben.

In diesem Sinne ergab die Röntgenuntersuchung der methylierten Fasern, dass alle beobachteten Interferenzen (Fig. 2) befriedigend durch die Annahme eines rhombischen Gitters¹⁾ von den Dimensionen

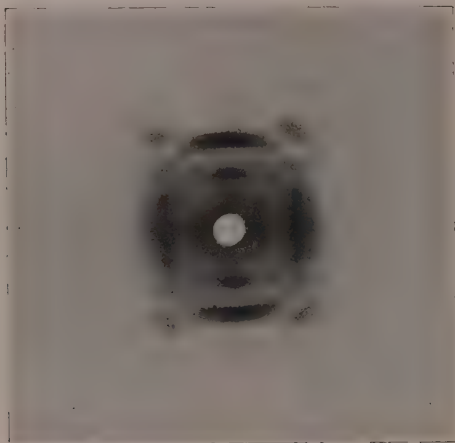


Fig. 2²⁾. Diagramm von Methylcellulose I, Durchstrahlung senkrecht zur Faserachse; nat. Grösse, Plattenabstand 25 mm.

$$a = 21.3 \text{ \AA} \quad b = 25.6 \text{ \AA} \quad c = 11.3 \text{ \AA} \text{ (Faserachse)}$$

und durch die quadratische Form

$$\frac{1}{d^2} = 0.00225 h^2 + 0.001528 k^2 + 0.00783 l^2$$

wiedergegeben werden.

Es sind insgesamt 37 Interferenzen vermessen worden (vgl. dazu Tabelle 1).

Bei der Wahl der Elementarzelle ist folgendes berücksichtigt worden. Die anfänglich erhaltenen Faserdiagramme³⁾ der Trimethylcellulose waren mit einem Plattenabstand von 25 bis 50 mm bei einer

¹⁾ Oder schwach monoklinen Gitters. ²⁾ Leider bringen die Reproduktionen die auffallend grosse Schärfe der auf den Originalfilmen erscheinenden inneren Interferenzen nicht genügend zum Ausdruck. ³⁾ Vgl. Berl. Ber. 61, 1993. 1928.

Tabelle 1. Methylcellulose I.

Punkt	d in Å		Index	Inten- sität	Be- merkungen	Anzahl der zusammen- fallenden Interferenz- punkte			
	gefunden	berechnet							
A_0	25.6	25.6	010	m.st.	Foku- sierungs- diagramm	1			
A_1	21.3	21.3	100	m.st.		1			
A_2	12.8	12.8	020	st.		1			
A_3	11.5—9.03	10.91—9.29	120; 210; 110	s.st.	—	4			
A_4	8.5	8.52	030	m.st.	unscharf	1 (?)			
A_5	7.1	7.04	300	sch.	—	1			
A_6	5.2	5.16—5.12	410; 050	sch.	—	2			
A_7	4.88—4.02	4.73—4.01	340; 250; 430; 060; 160; 510; 350; 440; 520	s.st.	—	9			
A_8	3.48	3.48—3.52	540; 600; 610				sch.	—	3
A_9	3.28	3.26—3.31	460; 630; 550				sch.	—	3
A_{10}	2.28—2.21	2.27—2.20	2, 11, 0; 930; 860; 690; 3, 11, 0; 940	sch.	—	6			
A_{11}	2.03	2.04—2.01	880; 5, 11, 0; 10, 4, 0				s.sch.	unscharf	—
I_0	vorhanden, aber unscharf			sch.	—	(?)			
I_1	5.92	5.97—5.82	301; 311	m.st.	—	2			
I_2	4.88	4.92—4.71	241; 331; 401; 411	m.st.	—	4			
I_3	4.1—3.9	4.17—3.89	431; 061; 501; 511				st.	—	4
I_4	3.47	3.47—3.49	451; 071; 361	m.st.	—	3			
I_5	3.08	3.05—3.13	181; 551; 631; 371	sch.	—	4			
I_6	2.80	2.81—2.76	721; 381; 651; 731; 091				sch.	—	5
I_7	2.67	2.69—2.64	571; 291; 741; 481; 661	sch.	—	5			
II_0	5.65	5.65	002	m.st.	—	1			
II_1	5.06	4.89—5.18	022; 212; 202; 122	m.st.	meridiale Sichel	3			
II_2	4.32	4.34—4.29	232; 312				s.st.	—	2
II_3	3.59—3.37	3.64—3.34	342; 252; 432; 062; 502; 162; 512; 352	st.	—	8			
II_4	3.08	3.08—3.04	452; 702; 362; 172				m.st.	—	4

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Punkt	d in Å		Index	Inten- sität	Be- merkungen	Anzahl der zusammen- fallenden Interferenz- punkte
	gefunden	berechnet				
II_5	2.80	2.82—2.76	552; 632; 372; 082; 182	sch.	—	5
II_6	2.54	2.54	732; 092	s.sch.	—	2 bis 6(?)
II_7	2.12	2.14—2.10	1, 11, 2; 922; 2, 11, 2; 932	s.sch.	—	4
III_0	3.70	3.78	003	s.sch.	—	1
III_1	3.74—3.35	3.73—3.32	013; 103; 113; 023; 123; 203; 213; 033; 223; 133; 303	s.st.	meridiale Sichel	11
III_2	2.88—2.64	2.89—2.63	433; 063; 503; 163; 513; 353; 443; 523; 263; 533; 073; 453	mst.	—	12
III_3	2.22	2.27—2.21	733; 093; 193; 293; 483; 573; 743	sch.	unscharf	7
IV_0	2.84	2.84	004	sch.	—	1
IV_1	2.74—2.55	2.74—2.57	124; 204; 214; 034; 134; 304; 314; 234; 044; 324; 144	sch.	meridiale Sichel	11
IV_2	2.34—2.24	2.34—2.22	164; 354; 514; 524; 534; 454; 074; 364; 174	sch.	—	9
V_0	vorhanden, aber undentlich					
V_1	1.88—1.82	nicht berechnet.				

Ausblendung des Durchstosspunktes von 4 bis 5 mm aufgenommen worden. Derartige Aufnahmen, wie sie bis dahin bei Cellulose und ihren Derivaten wohl allgemein üblich waren¹⁾, führten in unserem Falle zu Diagrammen, deren Interferenzstreifen durch keine quadratische Form wiedergegeben werden konnten. Besonders störend waren dabei die breiten meridialen Sichel an den Stellen, an denen bei Schrägaufnahmen für eine Faserperiode von 10.4 Å die diatropen

¹⁾ Vgl. z. B. R. O. HERZOG und W. JANKE, Z. physikal. Chem. **139**, 238. 1928. ST. V. NARAY-SZABO und G. V. SUSICH, Z. physikal. Chem. **134**, 264. 1928.

Punkte auftreten sollten. Auffallend war ausserdem die auf der zweiten Schichtlinie besonders stark zum Ausdruck kommende Verdopplung der Interferenz des diatropen Punktes. Nimmt man eine von R. O. HERZOG und W. JANCKE¹⁾ für derartige Verdopplungen gegebene geometrische Deutung an (schlecht parallelisiertes und nicht genügend monochromatisiertes Licht) und wählt bei der Ausmessung die Mitte

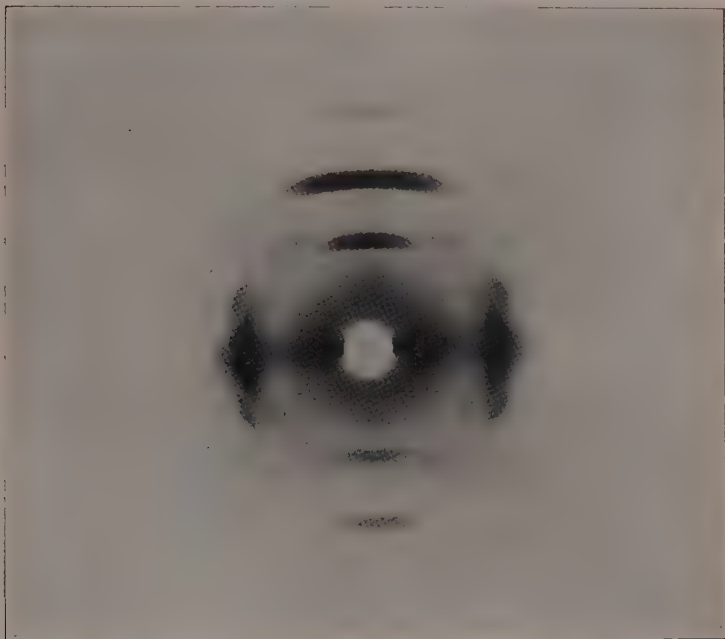


Fig. 3. Diagramm von Methylcellulose I, auf die 3. Schichtlinie eingestellt ($\beta = 78^\circ 10'$); nat. Grösse, Plattenabstand 50 mm.

wischen den Linien, so errechnet sich eine Faserperiode von 10.4 \AA^2). Auf dem Äquator entsprach der beobachtbare innerste Punkt einer Identitätsperiode von 10.8 \AA .

Erst Aufnahmen auf Spezialröntgenfilmen³⁾ mit grösserem

¹⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. Physik **49**, 27. 1928. ²⁾ K. H. MEYER und H. MARK sind nach einer Angabe in Z. physikal. Chem. (B) **2**, 127. 1929 für die Methylcellulose zu etwa derselben Zahl gekommen. ³⁾ Wir sind Herrn Prof. Dr. J. EGGERT und der I. G. Farbenindustrie, Werk Wolfen, für Überlassung dieses Filmmaterials zu grossem Dank verpflichtet.

Plattenabstand (70 bis 90 mm), also bei relativ schmalere Ausblendung des Brennflecks, zeigten auf dem Äquator nahe am Durchstoss-punkt eine deutliche Interferenz, die nicht gut auf Blendenfehler oder kurzwellige Bremsstrahlung zurückgeführt werden konnte¹⁾. Diese

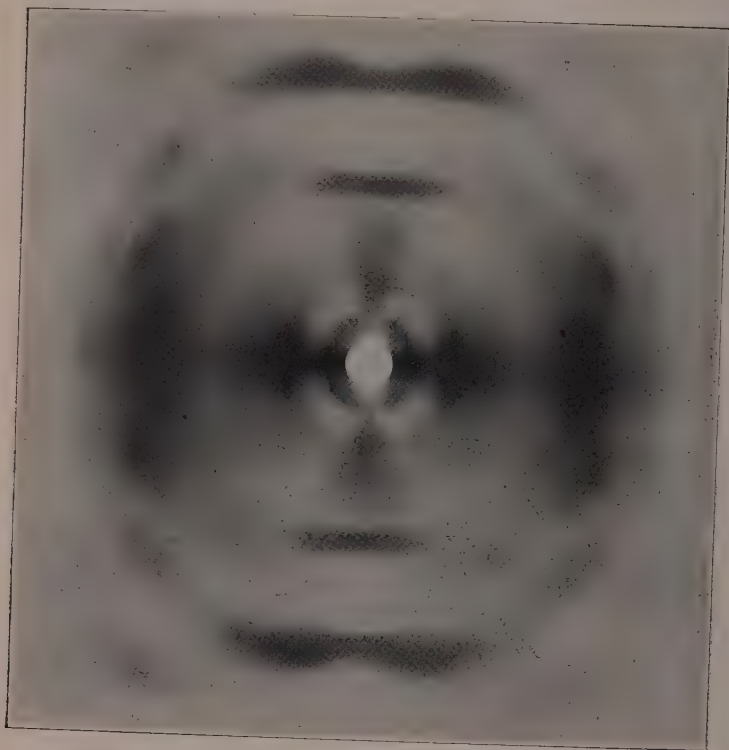


Fig. 4. Diagramm von Methylcellulose I, Fokussierungsaufnahme; nat. Grösse, mittlerer Plattenabstand 84 mm.

¹⁾ Die verwendete Kupferstrahlung wurde mit einem Haddingrohr bei 26 KV erzeugt und durch ein Nickelfilter von $15\ \mu$ von K_{β} -Strahlung weitgehend gereinigt. Spektralaufnahmen der Strahlung ergaben bei überbelichteten Aufnahmen merkbare Anwesenheit von β -Strahlung und ein ganz schwaches Bremsstrahl-spektrum im Wellenlängenbereich von 0.5 bis 1 Å. Es besteht daher immerhin eine gewisse Möglichkeit, dass diese spektrale Unreinheit der verwendeten Strahlung Veranlassung zu Komplikationen gibt, die sich bei Verwendung monochroma-tischer Strahlung ausschliessen lässt. Versuche mit an Calcit reflektierter Kupfer-strahlung sind in Gang, aber noch nicht abgeschlossen.

Interferenz wird schon bei einem Plattenabstand von 50 mm sichtbar, wenn man eine weitgehend fehlerfreie Blende und ein den Dimensionen des Diagramms angepasstes Bleiplättchen verwendet (vgl. dazu Fig. 3). Wir begrüßten daher die kürzlich¹⁾ von K. WEISSENBERG vorgeeschlagene und von ihm bereits bei der Hydratcellulose angewandte Fokussierungsmethode²⁾, die wir, etwas modifiziert, zur Sicherstellung dieses wichtigen Punktes verwenden konnten (Fig. 4). Dazu wurde in einem geeigneten, kegelförmig ausgebohrten Blendenaufsatz, der einen 5 mm breiten Schlitz hatte, in dessen Ebene die Strahlenachse lag, ein möglichst gut parallelisiertes Faserbündel so eingelegt, dass eine Schicht von 12 mm *senkrecht zur Faserachse*³⁾ durchstrahlt wurde.

Aus derartigen Aufnahmen geht weiterhin eine deutliche Aufspaltung dieses Punktes hervor. Der innerste Punkt der Aufspaltung ist in zweiter Ordnung besonders scharf und auch noch in dritter Ordnung deutlich zu erkennen ($d = 25.6 \text{ \AA}$, $d = 12.8 \text{ \AA}$, $d = 8.5 \text{ \AA}$). Der äußere Punkt der in Frage stehenden Aufspaltung entspricht einem Netzebenenabstand von 21.3 \AA und ist in zweiter Ordnung in dem Punkt A_4 wiederzufinden, der früher von uns als der innerste Punkt des Diagramms auf dem Äquator betrachtet wurde. Wir glauben annehmen zu können, dass diese beiden Punkte den Identitätsperioden $a = 21.3 \text{ \AA}$, $b = 25.6 \text{ \AA}$ (quer zur Faserachse) entsprechen.

Im Diagramm sind schon bei senkrechter Durchleuchtung fünf Schichtlinien deutlich erkennbar sind. Die Ausbildung der meridionalen Schichtlinien und die Länge der Interferenzpunkte auf den Schichtlinien³⁾ erschwert aber die exakte Bestimmung der Faserperiode.

¹⁾ K. WEISSENBERG, Naturwiss. 17, 181. 1929. ²⁾ K. WEISSENBERG durchstrahlte seine Präparate *in* der Faserachse. ³⁾ Die formale Anwendung der GOLANVISCHEN Schichtlinienbeziehung

$$\cos \delta_0 \cdot \sin \vartheta = \frac{n \cdot \lambda}{I}$$

ist nur auf die erste bis dritte Schichtlinie exakt möglich. δ_0 ist der Winkel zwischen Meridian- und Reflexionsebene; ϑ ist der doppelte Reflexionswinkel, n die Nummer der Schichtlinie, λ die Wellenlänge und I der Identitätsabstand. Bei der vierten Schichtlinie ergeben sich schon deutliche Abweichungen, die im Widerspruch mit dem BRAGGSCHEN Reflexionsgesetz stehen. Wir haben daher zur Ermittlung der Schichtlinien den exakteren Weg über die BRAGGSCHEN Reflexionsgleichung benutzt. Bei der Prüfung der Konstanz der Faserperiode ($\delta = 90^\circ$) von der 1. bis zur 9. Schichtlinie im Diagramm der Cellulose ist zwar angeblich diese Schichtlinienbeziehung benutzt worden (H. MARK, Ber. Ber. 59, 2995. 1926) und eine befriedigende Konstanz für J damit gefunden worden. Berechnet man aber mit der

Die im Diagramm der Methylcellulose besonders günstig liegenden Verhältnisse gestatten trotzdem eine genaue Ermittlung der Faserperiode auf Grund der Verdopplung der an Stelle des diatropen Punktes liegenden Interferenz. Die Verdopplung wird um so deutlicher, je grösser der Durchmesser der bei der Aufnahme verwendeten Blende ist. Da nun bei Aufnahmen mit enger Blende (0.5 mm) die Verdopplung nicht zugunsten eines zwischen den beiden mittleren Interferenzen liegenden Punktes verschwindet, sondern nur die näher dem Brennfleck gelegene Interferenz ($d = 11.3 \text{ \AA}$), die weiter aussen gelegene ($d = 10.12 \text{ \AA}$) aber längs des Reflexionskreises verbreitert erscheint, trifft die oben (Seite 327) erwähnte geometrische Deutung einer derartigen Verdopplung im vorliegenden Falle sicher nicht zu. Es handelt sich vielmehr in dem Verschwinden des unteren Punktes um die der diatropen Ebene entsprechende Interferenz¹⁾, während die weiter aussen liegende einer Netzebenengruppe entspricht, die nicht diatrop ist, und die bei rhombischer Indizierung die Indices 0 2 2, 2 1 2, 2 0 2 oder 1 2 2 (Punkt II₁ der Tabelle 1) besitzt. Aus diesen Gründen sind wir überzeugt, dass es der unterste Interferenzpunkt der in Frage stehenden Verdopplung ist, der der Faserperiode entspricht, und nicht das geometrische Mittel zwischen beiden Werten. Diese Auffassung findet eine weitere Stütze in dem Fokussierungsdiagramm (Fig. 4) der Methylcellulose, das deutlich an Stelle der Verdopplung im normalen Dia-

Gleichung $\frac{J}{\lambda} = \frac{n}{\sin \vartheta}$ für $J = 10.22$ unter Verwendung der von MARK, loc. cit., in

Tabelle 1 Spalte 2 angegebenen ϑ -Werte n , so erhält man etwa von der 4. Schichtlinie ab steigende Abweichung von den natürlichen Zahlen:

$\sin \vartheta$	n	n gefunden
0.14800	1	0.98
0.29793	2	1.98
0.44093	3	2.93
0.57367	4	3.81
0.69683	5	4.62
0.80565	6	5.35
0.89500	7	5.94
0.96131	8	6.38
0.99668	9	6.61
0.13358	10	8.87

Die angegebene gute Konstanz für J können wir uns nur dadurch erklären, dass tatsächlich nicht wie angegeben nach der Schichtlinienbeziehung gerechnet worden ist sondern nach der BRAGGSchen Beziehung.

¹⁾ Aufnahmen mit ungefilterter Kupferstrahlung bestätigten, dass der in Frage stehende Punkt nicht auf K_{β} -Strahlung zurückzuführen ist.

gramm drei Punkte zeigt, von denen das Intensitätsmaximum des untersten auf dem Meridian liegt.

Besonders deutlich kommen diese Verhältnisse bei der dritten Schichtlinie zum Ausdruck (vgl. Fig. 3), und noch deutlicher zeigt die Fokussierungsaufnahme das Vorhandensein von drei Punkten, von denen der unterste einer Faserperiode von 11.3 \AA entspricht, und als diatrope Punkt angesehen werden kann. Bei Schrägaufnahmen, die auf die dritte Schichtlinie eingestellt sind (Neigungswinkel $\beta = 8^\circ 10'$), sieht man unterhalb der breiten Sichel (III_1) deutlich eine Interferenz auf dem Meridian, die der Lage nach der diatropen Ebene entspricht. Dieser Punkt besitzt deshalb ein besonderes Interesse, weil eine Realität die Anwesenheit einer digonalen Schraubenachse in der Faserichtung eindeutig ausschliesst.

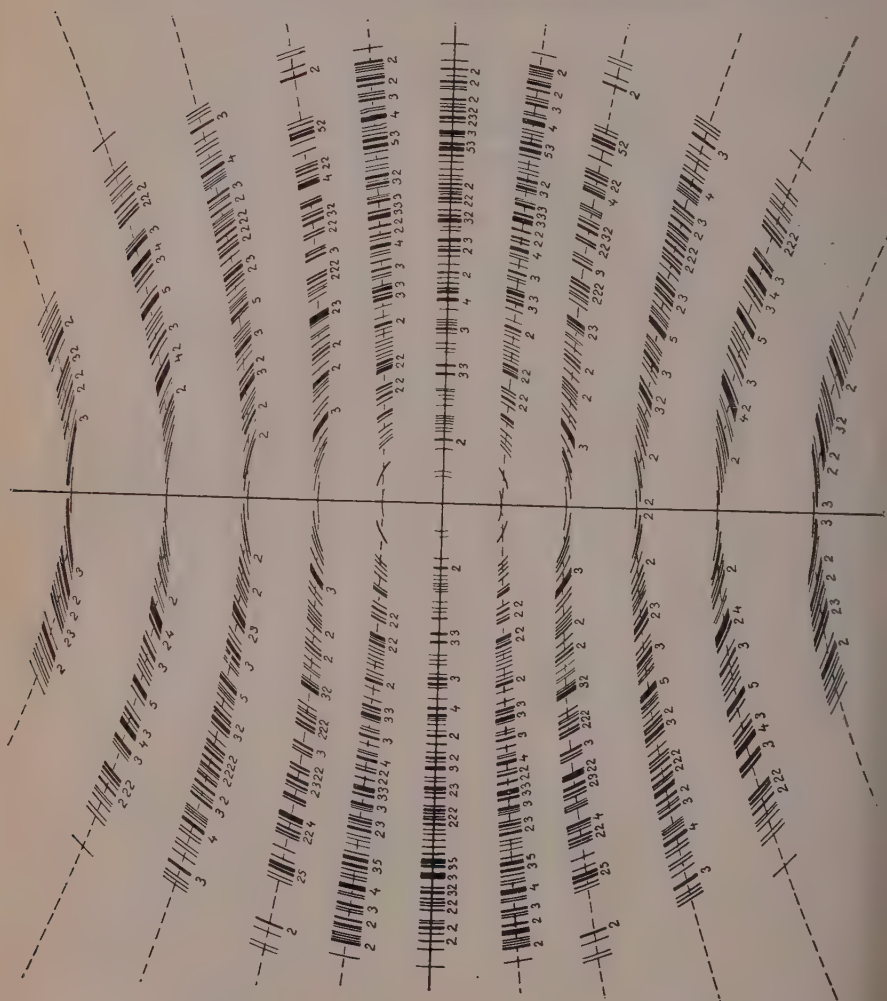
Auch auf der vierten und fünften Schichtlinie kann man an der Stelle der diatropen Punkte Interferenzen erkennen, doch ist die Sicherheit einer Entscheidung, ob wir es bei diesen Interferenzen tatsächlich mit den diatropen Punkten zu tun haben, oder mit niederfrequenten Interferenzen der entsprechenden Schichtlinie, die sehr nahe die Stelle des diatropen Punktes reflektieren, wesentlich geringer.

In Tabelle 2 sind schliesslich sämtliche auf dem Meridian beobachtbaren Interferenzen mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung ausgewertet, um zu prüfen, ob die Faserperiode von 11.3 \AA nicht eventuell durch schwache β -Reflexe vorgetäuscht wird. Aus der Tabelle geht hervor, dass sich auch für die anderen diatropen Punkte eine Faserperiode von 11.3 \AA mit einer wahrscheinlichen Fehlergrenze von $\pm 0.2 \text{ \AA}$ ergibt.

Tabelle 2.

Punkt	Faserperiode in \AA	als β -Reflex berechnet	Intensität	Bemerkungen
II_0	11.3	[10.16]	s st.	diatrop
II_1	10.65—10.05	—	s.st.	pseudodiatrop
III_0 (?)	[11.95]	10.87	s.sch.	schwer vermessbar, von β -Strahlung herrührend, entspricht III_0
III_0	11.25	[10.1]	sch.	diatrop
III_1	10.53—10.21	—	s.st.	pseudodiatrop
IV_0 (?)	[11.6?]	[10.49?]	s.sch.	möglicherweise von β -Strahlung herrührend
$IV_0 IV_1$	11.3—10.6	—	m st.	diatrop
$V_0 V_1$	11.3—11.0	—	sch.	diatrop

Um die Schlussfolgerungen aus den diskutierten Interferenzen zu prüfen, wurden mit Hilfe der für Methylcellulose angenommenen qua-



dratischen Form alle Netzebenenabstände zwischen 25-6 und 2 Å errechnet und so etwa 600 Punkte ermittelt, aus denen das errechnete Diagramm konstruiert wurde (Fig. 5).

Aus dem für die Methylcellulose errechneten Diagramm ergibt sich 1., dass eine grosse Anzahl von Punkten entweder zusammen- oder sehr nahe zusammenfallen, 2., dass in der Nähe der diatropen Punkte eine relativ grosse Anzahl niederindizierter Ebenen erscheint, 3., dass von den berechneten Interferenzen eine grosse Anzahl hoch indizierten Netzebenen entspricht, die an und für sich nur schwach reflektieren. In Fig. 5 bedeuten die an den errechneten Interferenzen angeschriebenen Zahlen die Anzahl der jeweils zusammenfallenden Punkte.

Vergleicht man nun das errechnete Diagramm mit dem gefundenen (Tabelle 1), so ergibt sich zunächst, dass die weitaus grösste Zahl der beobachteten Punkte an Stellen erscheinen, an denen im berechneten Diagramm entweder mehrere Punkte ganz zusammenfallen, oder sehr nahe beieinander liegen.

Der Charakter des Diagramms der Trimethylcellulose als reales Faserdiagramm bedingt fernerhin eine Reihe von Erscheinungen, die den Vergleich des realen mit dem idealen Diagramm nach verschiedenen Richtungen hin erschweren, die sich aber aus dem berechneten Diagramm ausnahmslos erklären lassen, und die unter den gegebenen Verhältnissen direkt erwartet werden müssen. Die durch die Kristallitlage in den Fasern und die mangelhafte Parallelisierung der Einzelfasern in dem untersuchten Objekt bedingte Länge der Schwärzungstreifen muss sich für die in der Nähe des Meridians auftretenden Interferenzen, die bei dem von uns angenommenen Gitter der Methylcellulose zahlreich vorhanden sind, in der Weise äussern, dass sie sich gemäss Fig. 6 (vgl. *a*) auf dem Meridian überdecken, so dass an der Stelle der Überdeckung auf dem photographischen Film die doppelte Intensität wirkt. Dadurch sind auf dem Meridian sichelförmige Interferenzstreifen zu erwarten, die scheinbar nicht zu den Schichtlinien gehören (pseudodiatrope Punkte). Die gleiche Erscheinung ist auch zwischen den Schichtlinien zu erwarten (vgl. *b* in Fig. 6), so dass an diesen Stellen Schwärzungen auf dem photographischen Film entstehen, die scheinbar nicht zu den Schichtlinien gehören, in Wirklichkeit aber zwei einander benachbarten Schichtlinien angehören.

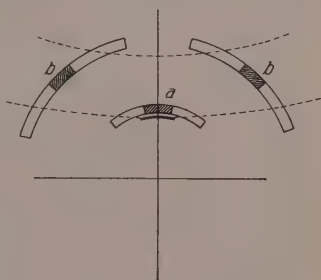


Fig. 6.

Das beobachtete Diagramm zeigt diese erwarteten Erscheinungen. Man beobachtet einerseits die in Frage stehende Ausbildung der meridialen Sicheln an Stellen, an denen nach der Theorie keine diatropen Punkte liegen sollen, und die Verdopplung dieser Interferenzen (II_0 , II_1 , III_0 , III_1), andererseits das Auftreten des Punktes V_1 (vgl. Tabelle 1) zwischen der vierten und fünften Schichtlinie.

Aus dem Vergleich des berechneten Diagramms mit dem beobachteten ergibt sich demnach eine weitgehende Beeinflussung der Form des Diagramms durch Überlagerung von Interferenzen, die man bei der Interpretation von Diagrammen der Cellulose und ihrer Derivate bisher vielleicht noch nicht genügend berücksichtigt hat. Wir bezeichnen diese Erscheinung als Superposition und stellen die Möglichkeiten ihres Auftretens im folgenden kurz zusammen.

Superposition von Interferenzen im Faserdiagramm kann auftreten:

1. durch exaktes Zusammenfallen von Reflexen, die verschiedenen indizierten Ebenen entsprechen (ideale Superposition, bedingt durch das Gitter);

2. durch sehr nahe beieinander liegende Punkte, die im realen Diagramm zu einer Interferenz zusammenfließen (reale Superposition, bedingt durch die Art der verwendeten Strahlung und die Art der Fokussierung des Präparats);

3. durch Überschneidung von Interferenzen:

a) auf dem Meridian (pseudodiatrope Punkte, nur bei im Verhältnis zur Faserperiode grossen Perioden quer zur Faserachse zu erwarten);

b) zwischen den Schichtlinien (scheinbare Fremdpunkte, besonders bei Schichtlinien höherer Ordnung zu erwarten).

Pseudodiatrope Punkte und diese scheinbaren Fremdpunkte treten nur dann auf, wenn bei realer Faserstruktur die Intensitäten der sich superponierenden Interferenzen nahe an der Sensibilitäts-grenze des verwendeten Filmmaterials liegen.

Die im voranstehenden für die Methylcellulose erörterten Verhältnisse dürften auch allgemein für die Diagramme von Cellulose, Hydratcellulose und ihren anderen Derivaten zutreffen. Insbesondere ergibt sich so für das oft¹⁾ als störend empfundene Missverhältnis

¹⁾ J. R. KATZ in HESS, Chemie der Cellulose, S. 620ff., 651. H. MARK und K. H. MEYER, Z. physikal. Chem. (B) 2, 124. 1929. R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. physikal. Chem. (A) 139, 249, 251. 1928.

der Zahl der theoretisch zu erwartenden und der wirklich beobachteten Punkte, sowie für die verhältnismässige Unschärfe¹⁾ der Interferenzen eine befriedigende Erklärung²⁾. Auch die auf dem Gebiete der Celluloseröntgenographie jedem Praktiker bekannte Erscheinung, dass Aufnahmen von Cellulose und ihrer Derivate so leicht schleiern, könnte durchaus auf eine grosse Zahl nur äusserst schwach reflektierender Netzebenen zurückzuführen sein, denn Fokusaufnahmen zeigen in dem Raum, in dem Superposition nicht eintreten kann, fast vollkommene Schleierfreiheit. Der merkwürdige amorphe Ring, der bei der Methylcellulose im Abstand des Punktes A_4 den Durchstosspunkt umgibt (vgl. z. B. Fig. 3), und der bei Cellulose und anderen Derivaten ebenfalls beobachtet wird und noch keine Deutung erfahren hat, dürfte im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen stehen.

¹⁾ Die von uns früher (Berl. Ber. **61**, 1991. 1928) gegebene Deutung der verhältnismässig unscharfen Interferenzen der Cellulose und ihrer Derivate durch eine Ordnung der Massen, die einem Gitter nur annähernd entspricht (man vgl. dazu in Ergebnisse d. exat. Naturw. J. R. KATZ Quellung I, 362. 1924; Quellung II, 171. 1925.), ist nach den Ergebnissen an der Methylcellulose, bei der die nicht superponierenden Interferenzen, z. B. A_3 , scharf sind, nicht aufrecht zu erhalten. Das auffallende Diagramm der Tristearylcellulose, das trotz der Durchstrahlung senkrecht zur Faserachse nur aus einem einzigen starken Ring besteht (nach weiteren Feststellungen trifft dies auch für die faserige Tripalmitylcellulose zu), kann jetzt entsprechend den Erfahrungen bei der Methylcellulose, und besonders durch weitere Beobachtungen an der Triacetyl-, Tripropionyl- und Tributarylcellulose, über die demnächst berichtet wird, mit grösserer Sicherheit gedeutet werden. Die bereits bei der Methylcellulose trotz verhältnismässig kleiner Substituenten beobachtete Vergrösserung der Gitterdimensionen nimmt nach unseren Feststellungen in der Reihe Acetyl-, Propionyl-, Butarylcellulose regelmässig zu. Daraus lässt sich für die Stearylcellulose eine Gitterdimension extrapolieren, durch die bei Verwendung von Kupferstrahlung sämtliche zu erwartenden Interferenzen in den Brennfleck reflektiert werden, so dass sie der Beobachtung entgehen. Unter diesen Verhältnissen treten, ähnlich wie bei Flüssigkeiten, „amorphe Ringe“ auf, die den Moleküldimensionen entsprechen. Diese Interpretation ergab sich aus einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. SCHERRER, in der er uns aufmerksam macht, dass seine bekannte Beziehung zwischen Teilchengrösse und Breite der Interferenzlinien nicht bis zu Moleküldimensionen herab verwendet werden kann, da sie das Vorhandensein eines Gitters voraussetzt. Bei Teilchenverkleinerung bis zu Moleküldimensionen sind Interferenzen zu erwarten, die einen Ausdruck für die Molekülgrösse, bzw. für die Anordnung der Atome im Molekül darstellen.

²⁾ Vgl. aber auch dazu H. MARK und K. MEYER, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 122/123. 1929; bzw. K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 390. 1929; für die Erscheinungen der Superposition spricht aber der S. 393 in Fig. 3 angegebene Intensitätsverlauf der 1. Schichtlinie.

Unter diesen Verhältnissen erscheint es gegenwärtig nicht möglich, aus den Intensitäten der beobachteten Streifen, die im wesentlichen nur Sammelintensitäten sein dürften, weitergehende Schlüsse auf die Massenverteilung in den einzelnen Netzebenen zu ziehen¹⁾.

IV. Das Diagramm der Methylcellulose II.

In der I. Mitteilung²⁾ ist bereits auf Grund der Beobachtung, dass man zwei Triacetylcellulosen darstellen kann, die zwei eindeutig verschiedene Röntgendiagramme geben, gefolgert worden, dass man ganz allgemein mindestens zwei Formen für das Diagramm eines

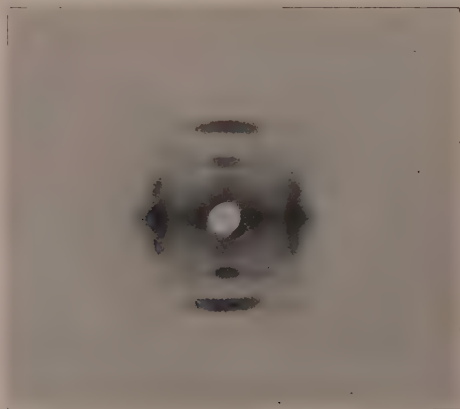


Fig. 7. Diagramm von Methylcellulose II; nat. Grösse, Plattenabstand 25 mm.

Cellulosederivats erwarten muss, deren Beziehung zueinander damals noch unklar war. Wir geben in Fig. 7 das Faserdiagramm einer zweiten Methylcellulose, die wir gemäss unserer früheren Ausführung Methylcellulose II nennen. Sie wurde im Gegensatz zur Methylcellulose I durch Einwirkung von Dimethylsulfat und 45%igem Alkali auf

¹⁾ Man vgl. demgegenüber H. MARK, Vortrag auf der Naturforscherversammlung Hamburg 1928, Naturwiss. **16**, 899. 1928. Vortrag im Kolloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikal. Chemie. Z. angew. Chem. **42**, 52ff. 1929. H. MARK und K. H. MEYER, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 120. 1929. K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 380. 1929. ²⁾ Berl. Ber. **61**, 1994. 1928. Die Beobachtung ist inzwischen von K. H. MEYER und H. MARK (Z. physikal. Chem. (B) **2**, 126. 1929) bestätigt worden.

mit 18 gewichtsproz. Natronlauge bei 19° im gespannten Zustand mercerisierte Ramiefaser bei 19° gewonnen. Die Faserstruktur war wieder vollkommen erhalten, der Methoxylgehalt 42%. Nach unseren Versuchen entspricht Methylcellulose I der natürlichen Faser, Methylcellulose II der mercerisierten Faser. Denn es wurde beobachtet, dass natürliche Ramiefaser unter den Bedingungen der Methylierung zu Trimethylcellulose I bei Abwesenheit von Dimethylsulfat (Einlegen von sorgfältig gespannten Ramiefasern in 45 gewichtsproz. Natronlauge bei 19° während 8 Tagen) nach dem Auswaschen in gespanntem Zustand kaum einen Mercerisationseffekt im Röntgendiagramm erkennen lässt¹⁾. Die Gegenwart von Dimethylsulfat bei der Methylierung unter diesen Bedingungen dürfte wohl kaum Veranlassung zur Mercerisierung geben, so dass man erwarten darf, dass die so gewonnene Methylcellulose der natürlichen Faser entspricht.

Das Diagramm II unterscheidet sich qualitativ von I durch die grössere Schärfe der einzelnen Linien und durch das Auftreten von Linien, die im Diagramm I entweder ganz fehlen, oder nur bei starker Überexponierung andeutungsweise sichtbar werden. Ausserdem fehlen bzw. treten beim Diagramm II Linien zurück, die in Diagramm I vorhanden sind.

Charakteristisch hierfür ist z. B. die Ausbildung der zweiten Schichtlinie, auf der bei Diagramm I Punkt II_3 stark auftritt und bei Diagramm II nur andeutungsweise vorhanden ist. Umgekehrt ist im Diagramm I der Punkt II_2 schwach, der bei Diagramm II mit starker Intensität erscheint. Trotzdem sind alle Punkte des Diagramms II durch dieselbe Beziehung zu erfassen wie die Punkte vom Diagramm I. In Übereinstimmung mit Form I ist $a = 21.3 \text{ \AA}$, $b = 25.6 \text{ \AA}$ und $c = 11.3 \text{ \AA}$. Auch in Form II fehlt die diagonale Schraubenachse.

Diese Übereinstimmung von Form I und II entspricht der von HERZOG und JANCKE²⁾ angedeuteten Möglichkeit, dass bei passender Wahl des Elementarkörpers das Diagramm von Cellulose und Hydratcellulose durch dieselbe quadratische Form erfasst werden kann.

¹⁾ Demgegenüber sind unter denselben Bedingungen ohne Spannung bereits nach kurzer Zeit (nach wenigen Minuten) die röntgenographischen Kennzeichen der Mercerisation in voller Stärke vorhanden. Über diesen Effekt, der für die Beurteilung der Mercerisation selbst von einem besonderen Interesse ist, wird an anderem Orte näher berichtet. ²⁾ HERZOG und JANCKE, Z. physikal. Chem. **139**, 260, 1928.

V. Die Anzahl der C_6 -Gruppen in der Elementarzelle der Trimethylcellulose.

Aus den Dimensionen der Elementarzelle errechnet sich gemäss

$$n = \frac{6 \cdot 16 \cdot 10^{-21} \cdot 6 \cdot 06 \cdot 10^{23} \cdot 1 \cdot 27}{204} = 23 \cdot 25,$$

die Anwesenheit von ~ 24 C_6 -Resten in dieser Zelle¹⁾. Berechnet man mit der Zahl 24 aus der vorangehenden Gleichung das spez. Gewicht, so erhält man die Zahl 1·31. Der Unterschied gegenüber dem für das spez. Gewicht gefundenen Wert $s = 1 \cdot 27$ erklärt sich zwanglos aus den Zwischenräumen zwischen den Mizellen.

Gegenüber den bisherigen Angaben über die Grösse der Elementarzelle bei der Cellulose und ihren Derivaten, die auf einen in der Faserachse relativ hohen und quer dazu schmalen Elementarkörper hindeuten, fällt bei der Methylcellulose die in Richtung der Faserachse niedrigere und quer dazu breite Dimension auf.

Unter den gegenwärtigen Verhältnissen ist es nicht möglich, eine genauere Aussage über die Verteilung der 24 C_6 -Gruppen im Elementarkörper der Trimethylcellulose zu machen. Die Intensitätsverhältnisse der Punkte A_1 , A_2 , A_3 und eventuell A_4 könnten für einen raum- oder basiszentrierten Elementarkörper sprechen. Dann wären je 12 C_6 -Gruppen an einem Gitterpunkt vereinigt. Diese oder eine ähnliche Massierung der C_6 -Gruppen muss nicht bedeuten, dass die einzelnen Gruppen unter sich durch Hauptvalenzkräfte miteinander verbunden sind. Der Kristallbaustein besteht in zahlreichen Fällen aus einem Mehrfachen des chemischen Moleküls²⁾, so z. B. beim Acetaldehydammoniak aus 6, beim Bernsteinsäureanhydrid aus 4, bei Succinimid aus 8, bei Fumarsäure aus 6 Molekülen. Die Elementarzelle von Laurinsäure enthält 24 Moleküle, die von Palmitin- und Myristinsäuren je 72 und die von α , α' -Distearin 48 Moleküle³⁾.

¹⁾ Sollten sich bei streng monochromatischen Aufnahmen die inneren Interferenzen A_0 und A_1 doch nicht als reell erweisen, so käme für die kleinstmögliche Elementarzelle nur eine Grösse in Frage, die 6 C_6 -Gruppen umfasst. ²⁾ Es dürfte von Interesse sein, die Elementarzelle bekannter Zucker zu ermitteln, vgl. dazu K. HESS und C. TROGUS, Berl. Ber. **61**, 1990. 1928, sowie auch K. H. MEYER und H. MARK, Berl. Ber. **61**, 2433. 1928. ³⁾ Literaturangaben: International Critical Tables I, S. 346 bis 347. 1926. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1. Erg.-Bd., 5. Aufl., S. 417 ff. 1927.

Der strenge Nachweis einer derartigen Massierung der C_6 -Gruppen könnte eine weitergehende Präzisierung der Auffassung des einen von uns (K. H.) ermöglichen, nach der in Lösungen wohl nachweisbare niedermolekulare Struktureinheiten durch besonders geartete Assoziationskräfte zu grösseren Komplexen zusammengeschlossen werden, die dann die Gitterpunkte besetzen.

VI. Zur Frage der Mizellgrösse.

Bekanntlich ist besonders in letzter Zeit¹⁾ aus der Breite der Interferenzlinien in Diagrammen der Cellulose auf die Breite und Länge der Mizelle der Cellulose geschlossen worden. Die Ergebnisse aus dem Diagramm der Methylcellulose sprechen nicht für die Endgültigkeit der bisher mitgeteilten Schätzungen, da die Breite der Interferenzen, die als Massgrösse für derartige Schätzungen benutzt wird, durch die Möglichkeit der realen Superposition unsicher wird, und da die bei der Methylcellulose beobachteten Inneninterferenzen z. B. A_3 , bei denen Superposition nicht in Betracht kommt, so scharf sind, dass man mit viel grösseren Dimensionen der Mizelle für die Methylcellulose rechnen muss.

VII. Zur Reaktionsweise der Cellulose.

Aus dem bekannten Gitter der Cellulose²⁾ und dem von uns bestimmten Gitter der Methylcellulose ergeben sich auch für die Reaktionsweise der Cellulose im Faserverband gewisse Folgerungen. Man hat bisher angenommen³⁾, dass bei der Substitution der Hydroxylgruppen der Cellulose im wesentlichen nur die Masse der Gitterpunkte vermehrt wird, das Gitter aber sonst erhalten bleibt (permutoides Durchreagieren). Demgegenüber beobachtet man nun nach den voranstehenden Ausführungen bei der Methylierung der Cellulose im Faserverband einen vollkommenen Umbau des ursprünglichen Cellulosegitters. Dieser Umbau äussert sich sowohl in einer Veränderung der Faserperiode von 10.3 auf 11.3 \AA ⁴⁾, als auch in einer starken Vergrösserung der Identitätsperioden quer zur Faserachse, die in keinem

¹⁾ R. O. HERZOG, J. physic. Chem. **30**, 457. 1926. H. MARK und K. H. MEYER, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 128. 1929. ²⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. physikal. Chem. (A) **139**, 235. 1928. K. WEISSENBERG, Naturwiss. **17**, 181. 1929. ³⁾ K. H. MEYER und H. MARK, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 132. 1929. ⁴⁾ Dabei ist es nicht notwendig, dass die c -Achse der Cellulose der c -Achse der Methylcellulose entspricht.

Verhältnis zur Grösse des eingetretenen Substituenten steht. Ausserdem nimmt das Elementarvolumen und die Anzahl der darin vorhandenen C_6 -Gruppen in einem Umfang zu, der nur durch eine weitgehende Verschiebung der Symmetrieverhältnisse¹⁾ erklärt werden kann.

Betrachtet man die Fasern im Sinne von HESS und LÜDTKE²⁾ als ein durch ein axial-radial-konzentrisches Fremdhautsystem durchzogenes Gebilde, in dem die Fremdhaut eine gewisse Elastizität und semipermeablen Charakter besitzt, so erscheint die Methylierung als eine Reaktion, die jeweils in dem eng umgrenzten Raum einer Hautkammer zwischen Cellulosemizelle und dem Reagens verläuft („örtlich gebundener Prozess“³⁾), wodurch der Faserverband erhalten bleibt. Die Erhaltung der Faserstruktur ist danach nicht unmittelbar durch eine besondere Konstitution des Cellulosemoleküls bedingt. In diesem Sinne wird es verständlich, wenn z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit durch mechanische Massnahmen, wie sorgfältige Spannung der Einzelfasern, weitgehend beeinflusst wird⁴⁾. Da durch das in die Hautkammern eindringende Reagens das Hautsystem gespannt wird, wirkt auf den Inhalt der Kammern ein Druck quer zur Faserachse, der durch die Spannung der Fasern in der Faserrichtung noch vergrössert wird. Unter diesen Umständen erfolgt der Gitterumbau der Cellulose zur Methylcellulose unter einem einseitigen Druck quer zur Faserachse. Wir sind der Auffassung, dass diese speziellen Reaktionsbedingungen es sind, welche die sonst schwer verständliche Ordnung der Kristallite trotz des vollkommenen Gitterumbaues hervorrufen.

VIII. Folgerungen für die Konstitution der Cellulose.

Für die Interpretation der Röntgendiagramme von Cellulose und Hydratecellulose als Gitterwirkungen von Hauptvalenzketten gleichförmig verknüpfter Biosegruppen sind folgende Überlegungen entscheidend gewesen:

¹⁾ Für den vollkommenen Gitterumbau bei der Methylierung der Cellulose spricht übrigens auch die Veränderung des Vorzeichens der Doppelbrechung von + nach —. ²⁾ M. LÜDTKE, *LIEBIGS ANN.* **466**, 27. 1928. Man vgl. auch K. HESS, *Biochem. Ztschr.* **203**, 409. 1928, sowie C. TROGUS, *Papierfabrikant* **1929**, 58.

³⁾ Man vgl. z. B. V. KOHLSCHÜTTER, *Kolloid-Ztschr.* **42**, 254, besonders 265. 1927, *Helv. chim. Acta* **12**, 527. 1929; sowie auch die Darstellung bei H. W. KOHLSCHÜTTER, *Kolloidchem. Beih.* **24**, 319. 1927. ⁴⁾ In einer demnächst an anderem Orte erscheinenden Abhandlung über die Methylierung der Cellulose werden Einzelheiten darüber mitgeteilt.

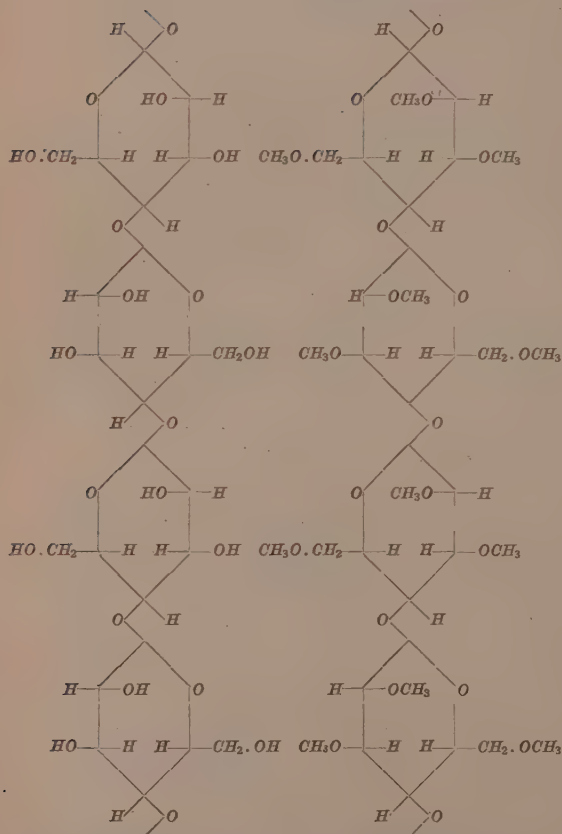
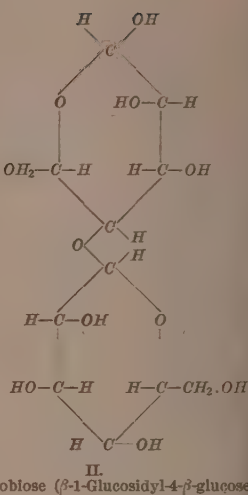
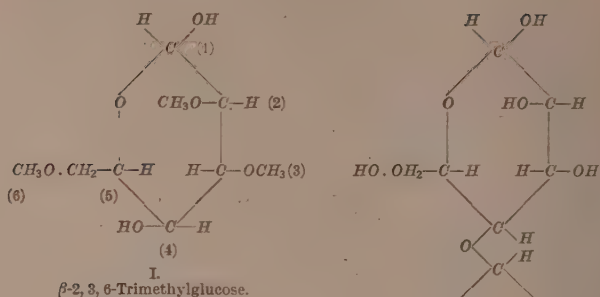
1. Die Faserperiode von 10.3 \AA stimmt mit der nach BRAGG berechneten Ausdehnung einer Cellobiosegruppe überein¹⁾.

2. In den bis dato bekannten Diagrammen der faserigen Cellulose-derivate schien diese Periode erhalten geblieben zu sein [Acetylcellulose²⁾, Methylcellulose³⁾, KNECHT-Verbindung⁴⁾, eine bedenkliche Ausnahme machte die Nitrocellulose⁵⁾].

3. Unter Berücksichtigung der Cellobiosekonstitution⁶⁾ (II) und der ausschliesslichen Bildung von 2,3,6-Trimethylglucose (I) aus Methylcellulose⁷⁾ wurden für Cellulose und Hydratcellulose Hauptvalenzketten mit digonaler Verschraubung gefolgert (III), deren Massenverteilung in befriedigender Übereinstimmung mit den Intensitätsverhältnissen der Diagramme gebracht werden konnte⁸⁾, wenn eine monokline Indizierung zugrunde gelegt wurde.

Versteht man sich heute schon dazu, dem Röntgenbild Beweiskraft für Konstitutionsfragen an der Cellulose und deren Derivaten einzuräumen, so wird auf Grund der Bestimmung des Translationsgitters der Methylcellulose für diese eine hauptvalenzmässige Verkettung von methylierten Glucoseresten in Richtung der Faserachse (IV) unwahrscheinlich. Diese von verschiedenen Seiten befürwortete Formulierung, die der von III analog ist, besitzt wie diese als charakteristisches Symmetrieelement eine digonale Schraubenachse. Wenn die oben für Cellulose und Hydratcellulose angeführten Überlegungen zu Recht bestehen, so sollte diese digonale Verschraubung im Röntgenbild der Methylcellulose ebenso zum Ausdruck

1) O. L. SPONSLER und W. H. DORE, Colloid Symposion Monograph 4, 174. 1926.
 2) Amer. Chem. Soc. 50, 1940. 1928. K. H. MEYER und H. MARK, Berl. Ber. 61, 593. 1928.
 3) ST. NARAY-SZABO und G. V. SUSICH, Z. physikal. Chem. 134, 268. 1928.
 4) H. MARK und K. H. MEYER, Z. physikal. Chem. (B) 2, 126. 1929. 5) K. HESS und C. TROGUS, Berl. Ber. 61, 1993. 1928.
 6) J. R. KATZ und K. HESS, in HESS, Chemie der Cellulose, S. 689 (erschienen Juni 1928). Vgl. auch K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. 136, 279. 1928.
 7) ST. NARAY-SZABO und G. V. SUSICH, Z. physikal. Chem. 134, 264. 1928. 8) W. CHARLTON, W. N. HAWORTH und ST. PEAT, Amer. Chem. Soc. 128, 89. 1926. G. ZEMPLEN, Berl. Ber. 59, 1254. 1926. 7) W. S. ENHAM und H. WOODHOUSE, J. Amer. Chem. Soc. 103, 1735. 1913. K. HESS und J. WELTZIEN, LIEBIGS Ann. 442, 46. 1924. K. HESS und H. PICHLMAYR, LIEBIGS Ann. 450, 29. 1926. K. FREUDENBERG und E. BRAUN, LIEBIGS Ann. 460, 298. 1928. K. HESS, C. TROGUS und H. FRIESE, LIEBIGS Ann. 60, 80. 1928. 8) H. MARK, Vortrag auf der Naturforscherversammlung Hamburg 1928. Naturwiss. 16, 899. 1928. K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. (B) 2, 380. 1929. H. MARK und K. H. MEYER, Z. physikal. Chem. (B) 2, 123. 1929.



kommen, wie bei Cellulose und Hydratcellulose. Diese Forderung wird nach unserer Ansicht nicht durch die von H. MARK und K. H. MEYER in ihrer letzten Mitteilung¹⁾ bemerkte Möglichkeit eingeschränkt, dass der digonalen Schraubenachse bei der Cellulose eine sehr hochzählige Schraubenachse in Richtung der Hauptvalenzketten überlagert ist, denn die im Diagramm der Cellulose bzw. der Hydratcellulose stark ausgeprägte digonale Schraubenachse ist für die Begründung der Hauptvalenzkettentheorie nach wie vor massgebend geblieben²⁾.

Für das Röntgenbild der Methylcellulose kommt nun eine digonale Schraubenachse in Richtung der Faserachse nicht in Frage. Entsprechend dem Verschwinden der digonalen Schraubenachse ist bei der Methylierung der Cellulose ein weitgehender Gitterumbau erfolgt. Hält man die Hauptvalenzkettentheorie der Cellulose bzw. der Hydratcellulose für gesichert, und glaubt man an einer dem chemischen Empfinden³⁾ offenbar entgegenkommenden hauptvalenzmässigen Verkettenung von Glucosegruppen auch in der Methylcellulose festhalten zu sollen, so könnte die Massenverlagerung bei dem in Frage stehenden Gitterumbau kaum anders als durch Lösung und Verknüpfung von Hauptvalenzen, d. h. durch eine komplizierte Umlagerungsreaktion während der Methylierung (wobei einfache Brückenverschiebung nicht ausreicht) verständlich werden.

Wir sehen dann aber keine Möglichkeit für eine kettenmässige Verknüpfung methylierter Glucosegruppen durch Hauptvalenzen, für die bei gleichzeitigem Fehlen einer digonalen Verschraubung im Kettenbaustein die ausschliessliche Bildung von 2,3,6-Trimethylglucose bei der Hydrolyse noch einigermaßen verständlich wäre.

So ergibt sich, dass die Deutung der digonalen Schraubenachse im Faserdiagramm von Cellulose und Hydratcellulose im Sinne von Hauptvalenzketten mit dem Diagramm der Methylcellulose ohne besondere Hilfhypothesen kaum in Einklang zu bringen ist⁴⁾.

1) Z. physikal. Chem. (B) 2, 127. 1929.

2) K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. (B) 2, 380. 1929.

3) Vgl. dazu die Ausführungen R. WILLSTÄTTERS, Berl. Ber. 62, 722. 1929.

4) Eine derartige Hilfhypothese wäre die Annahme, dass durch die Methylierung jedes z. B. dritten oder vierten oder noch höheren Glucoserestes der Hauptvalenzkette eine solche Deformierung gegenüber den anderen Glucoseresten erlitten wird, dass die zweizählige Verschraubung zugunsten einer höherzähligen verschwindet. Abgesehen davon, dass bei der allgemein anerkannten Gleichwertigkeit der Hexosegruppen in der Cellulose eine derartige Differenzierung unwahrscheinlich ist, dürfte

Die Beweiskraft der Röntgendiagramme von Cellulose und Hydrat-cellulose im Sinne einer hauptvalenzkettenmässigen Verknüpfung der Glucosereste in der Cellulose wird weiterhin durch die Feststellung eingeschränkt, dass die Faserperiode der Methylcellulose nicht wie die Kettentheorie fordert, erhalten bleibt, sondern von 10.3 auf 11.3 Å steigt. Man könnte diese Vergrösserung der Faserperiode mit einer Verzerrung des Glucoseringes zu erklären versuchen. Wir glauben aber, dass diese Veränderung der Faserperiode bei Substitution eine allgemeinere Erscheinung für Cellulosederivate ist, worauf das Beispiel der Nitrocellulose bereits hinweist.

Schliesslich widerspricht nach unserer Auffassung der Wechsel der Anzahl der C_6 -Gruppen im Elementarkörper der Cellulose¹⁾ beim Übergang in Methylcellulose von 4 oder 8 bzw. 16 zu 24 C_6 -Gruppen²⁾ dem in Frage stehenden Hauptvalenzkettenprinzip. Bei Geltung eines derartigen Modells für die Methylcellulose sollte die Elementarzelle von 12 Hauptvalenzketten durchzogen sein, die in nahen Abständen stehen und die keine so grossen Identitätsperioden erwarten lassen, wie wir sie für die Methylcellulose tatsächlich beobachtet haben.

Zusammenfassung.

Die bei der faserförmigen Trimethylcellulose aus Ramie beobachteten Interferenzen werden unter Annahme eines rhombischen Elementarkörpers mit den Dimensionen $a = 21.3$ Å, $b = 25.6$ Å c (Faserachse) $= 11.3$ Å diskutiert. Die danach für die Netzebenenabstände zwischen $d = 25.6$ Å und $d = 2$ Å zu erwartenden Interferenzen fallen zu einem hohen Prozentsatz aufeinander (ideale Superposition) oder so nahe nebeneinander, dass sie bei realer Faserstruktur und der in der Celluloseröntgenographie üblichen Kupferstrahlung nicht getrennt werden können (reale Superposition). Die grösste Zahl der beobachteten Schwärzungstreifen liegt an Stellen derartiger Sammelintensitäten. — Im Diagramm der Methylcellulose fehlt in Richtung der

durch derartige Spekulationen der Hauptvalenzkettentheorie nicht gedient sein, deren grosser Vorzug ja gerade die Einfachheit und Geschlossenheit des Bildes ist, das sie zu geben versucht.

¹⁾ Vgl. dazu Anm. 1, S. 338. ²⁾ Man vgl. die im letzten Jahr diskutierten verschiedenen Möglichkeiten für die Anzahl der C_6 -Gruppen im Elementarkörper der Cellulose bei R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. physikal. Chem. (A) **139**, 260. 1928, K. WEISSENBERG, Naturwiss. **17**, 181. 1929 und H. MARK und K. H. MEYER, Z. physikal. Chem. (B) **2** 115. 1929.

Faserachse die digonale Schraubenachse. — Es wird auf die Unsicherheit der Schlussfolgerungen aus Intensitätsmessungen für Konstitutionsfragen der Cellulose, sowie der Berechnung der Micellgrösse aus der Breite der Interferenzstreifen hingewiesen. Schliesslich werden die aus den Röntgendiagrammen von Cellulose und Hydratcellulose entwickelten bekannten Folgerungen einer Hauptvalenzkettenstruktur der Cellulose am Diagramm der Trimethylcellulose diskutiert.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für Mittel, durch die die vorliegende Untersuchung ermöglicht wurde, unseren ergebensten Dank aus.

Röntgenuntersuchungen über die Nitride des Mangans.

Von

Gunnar Hägg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 6. 29.)

Eine Röntgenanalyse von Mangannitriden, die durch Azotierung von Mangan mit Ammoniak hergestellt waren, hat die Existenz von vier Nitridphasen gezeigt. Die stickstoffärmste dieser Phasen ist flächenzentriert tetragonal und existiert nur bei erhöhter Temperatur. Die Strukturen der beiden nächsten Phasen sind von den Typen kubischer bzw. hexagonaler dichtesten Kugelpackungen und sind mit zwei Phasen im System $Fe-N$ ganz analog. Die stickstoffreichste Phase ist wieder flächenzentriert tetragonal. Der Bildungsmechanismus der Nitride wird diskutiert.

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung einer Reihe von Röntgenuntersuchungen über binäre Systeme Metall—Stickstoff, die mit Studien über Eisennitride begonnen sind¹⁾. In dem zitierten vollständigen Bericht über das System Eisen—Stickstoff wird hervorgehoben, dass die Nitride der Übergangselemente unter sich grosse Ähnlichkeiten aufweisen, aber andererseits in ihren Eigenschaften scharf von Nitriden anderer Elemente abweichen. Dies gilt besonders von der elektrischen Leitfähigkeit, die für die Nitride der Übergangselemente von metallischem Charakter ist, während sie für andere Nitride einen sehr niedrigen Wert hat. Die Kristallstrukturen der Nitride der Übergangselemente zeigen auch Analogien, wie ein Vergleich der Strukturen der Eisennitride mit den Resultaten der älteren Untersuchungen von VAN ARKEL²⁾ und BECKER und EBERT³⁾ an *Sc*-, *Ti*-, *V*-, *Zr*- und *Nb*-Nitriden, sowie der später ausgeführten Untersuchungen von R. BLIX⁴⁾ an *Cr*-Nitriden lehrte.

Nachdem der Verfasser mit negativem Resultat Versuche ausgeführt hatte, Nitride von Kobalt und Nickel durch Azotierung von

¹⁾ Vorläufige Berichte in *Nature* **121**, 826. 1928. **122**, 314, 962. 1928. Vollständiger Bericht (in englischer Sprache) in *Nova Acta Regiae Soc. Scient. Upsaliensis*, Ser. IV, Vol. 7, Nr. 1. ²⁾ A. E. VAN ARKEL, *Physica* **4**, 286. 1924.

³⁾ K. BECKER und F. EBERT, *Z. Physik* **31**, 268. 1925. ⁴⁾ R. BLIX, *Z. physikal. Chem. (B)* **3**, 229. 1929.

ausreduziertem Metall mit Ammoniak herzustellen¹⁾, war von den Stickstoffsystemen der Elemente der Reihe *Sc—Ni* nur das System Mangan—Stickstoff nicht röntgenographisch untersucht. Durch die vorliegende Untersuchung ist nun gezeigt worden, dass die Mangannitride zum grössten Teil auch kristallographisch den Nitriden der Nachbarelemente Chrom und Eisen ähneln.

Frühere Untersuchungen.

PRELINGER²⁾ stellte Mangannitride durch Azotierung von metallischem Mangan teils mit Stickstoff und teils mit Ammoniak her. Die Stickstoffazotierung gab Produkte mit maximal etwa 9 Gewichtsproz. Stickstoff, während die Ammoniakazotierung maximal gegen 14 Gewichtsproz. Stickstoff lieferte. PRELINGER fasste die beiden Azotierungsprodukte als bestimmte Nitride Mn_5N_2 (mit 9.26% N) und Mn_3N_2 (mit 14.53% N) auf.

HABER und VAN OORDT³⁾ behaupteten, ohne nähere Gründe anzuführen, dass PRELINGERS Befund der verschiedenen Maximalkonzentrationen bei Azotierung mit Stickstoff und Ammoniak nicht möglich wäre. Sie versuchten daher, den bei der Stickstoffazotierung erhaltenen niedrigeren Stickstoffgehalt durch die Annahme zu erklären, dass nicht entfernte Sauerstoffreste in dem verwendeten Gas das Mangan teilweise oxydiert hätten.

Alle späteren Untersuchungen haben jedoch PRELINGERS Resultat bestätigt. Einige bei der vorliegenden Untersuchung gemachte Wahrnehmungen liefern auch eine Erklärung dieser Tatsache.

SHUKOW⁴⁾ untersuchte den Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs über verschiedenen *Mn—N*-Präparaten und glaubte, aus seinen Ergebnissen den Schluss ziehen zu können, dass die Nitride aus festen Lösungen von Stickstoff in Mangan bestehen. Er untersuchte auch

¹⁾ Näheres über diese Versuche siehe die letzte der oben erwähnten Arbeiten über das System Eisen—Stickstoff. Die Angaben von BEILBY und HENDERSON (J. Chem. Soc. London 79, 1245. 1901) streiten vollständig gegen dieses Resultat. Diese Verfasser behaupten, dass sie durch Ammoniakazotierung von *Co* und *Ni* leicht Nitride mit maximal 11 bzw. 7.5% Stickstoff herstellen konnten. Die enorme Reaktionsfähigkeit, die das von den Verfassern gebrauchte Ammoniak auch gegen eine grosse Zahl von anderen Metallen zeigt, scheint jedoch auf Verunreinigungen zu deuten, die entweder katalytisch wirken oder die Bildung anderer stickstoffhaltiger Produkte als Nitride verursachen.

²⁾ O. PRELINGER, Monatsh. Chem. 15, 391. 1894.

³⁾ HABER und VAN OORDT, Z. anorgan. Chem. 44, 341. 1905.

⁴⁾ J. SHUKOW, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40, 457. 1908. 42, 42. 1910.

die elektrische Leitfähigkeit von Mn -Nitriden¹⁾ und fand, dass sie von derselben Grössenordnung wie die des reinen Metalls war.

WEDEKIND und VEIT²⁾ stellten Mangannitride her, um ihre magnetischen Eigenschaften zu untersuchen. Sie bestätigten auch PRELINGERS Resultat bezüglich des Unterschieds zwischen den maximalen Stickstoffkonzentrationen bei Azotierung mit elementarem Stickstoff und Ammoniak. WEDEKIND und VEIT konstatierten, dass ein Präparat, dem sie ohne triftige Gründe die Formel Mn_7N_2 zuerteilten, am stärksten magnetisch war. Die magnetischen Eigenschaften wurden dann mit grösserem Stickstoffgehalt schwächer.

Genauere magnetische Messungen wurden von TORAJIRÔ ISHIWARA³⁾ ausgeführt, welcher gleichfalls PRELINGERS Erfahrungen bestätigte. Aus den Suszeptibilitätskurven schloss er, dass durch Einwirkung von elementarem Stickstoff auf Mangan sich zwischen 600 und 1000° wahrscheinlich zwei Nitride und eine feste Lösung bilden, die alle ferromagnetisch sind. Ein Nitrid war Mn_5N_2 . Durch Einwirkung von Ammoniak erhält man ausser diesen Phasen auch das paramagnetische Mn_3N_2 .

Herstellung und Analyse der Nitride.

Die meisten Präparate wurden durch Azotierung von metallischem Mangan mit Ammoniak hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente ein vakuumdestilliertes Manganpräparat, das gütigst von Dr. MARTIN GAYLER, Teddington, zur Verfügung gestellt wurde. Keine Analyse war an diesem Präparat ausgeführt, aber nach Mitteilung von Dr. GAYLER können die Konzentrationen der Verunreinigungen nicht viel von den folgenden Zahlen differieren:

<i>Si</i>	0.004%
<i>Fe</i>	0.003%
<i>Al</i>	Nichts
<i>S</i>	Nichts
<i>P</i>	Spuren
<i>Ca</i> möglicherweise . . .	0.01%

Das feingepulverte Mangan wurde in ein Porzellanschiffchen eingewogen, das in einem Porzellanrohr plaziert wurde. Nachdem die Luft durch das Gas (Ammoniak oder in einigen Fällen Stickstoff)

¹⁾ J. SHUKOW, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42, 40. 1910. ²⁾ E. WEDEKIND und Th. VEIT, Berl. Ber. 41, 3769. 1908. ³⁾ TORAJIRÔ ISHIWARA, Science Reports Tohoku Imp. Univ. [I] 5, 53. 1916.

ausgetrieben war, wurde das Rohr in einem Widerstandsrohröfen erhitzt. Die Temperatur des Pulvers wurde mittels eines Thermolements gemessen.

Die Analyse der Nitride wurde nach deren Lösung in Schwefelsäure nach der Mikro-KJELDAHL-Methode ausgeführt.

Es zeigte sich bald durch die Röntgenanalyse, dass die in obiger Weise hergestellten Präparate ausserordentlich inhomogen waren. Nahezu alle Präparate ergaben Photogramme, die eine Unzahl oft sehr verwaschener Linien enthielten. An eine Klarstellung des Systems auf röntgenographischem Wege war darum nicht zu denken, bevor die Nitride homogenisiert waren.

Die Homogenisierung geschah durch langes Erhitzen von Präparaten, die in evakuierten zugeschmolzenen Glasröhren eingeschlossen waren. Z. B. wurde eine ganze Reihe von Präparaten in dieser Weise 135 Stunden bei 600° homogenisiert. Wenn die Röhren danach eröffnet wurden, zeigte es sich, dass in allen Röhren, die Nitride enthielten, deren Stickstoffgehalte ursprünglich mehr als etwa 12% betragen, ein Überdruck vorhanden war. Durch Wägen vor und nach der Homogenisierung wurde ermittelt, dass sie jetzt alle etwa 12% enthielten. Keine Nitride mit niedrigerem Stickstoffgehalt zeigten Gewichtsverluste. Das Gesagte zeigt, dass bei 600° der Stickstoffdruck von Nitriden mit mehr als etwa 12% *N* mehr als 1 Atm. beträgt, eine Tatsache, die zunächst erstaunlich scheint, wenn man bedenkt, dass mehrere von diesen Nitriden durch Azotierung mit Ammoniak bei Temperaturen oberhalb 600° hergestellt waren. Die Erklärung wird im folgenden Abschnitt gegeben.

Alle die in obiger Weise homogenisierten Nitride ergaben ausserordentlich scharfe und einfache Röntgenphotogramme.

Um auch eine Homogenisierung von Präparaten mit mehr als 12% *N* zu erzielen, wurden sie während 180 Stunden bei 400° erhitzt. Bei dieser niedrigeren Temperatur konnten auch Nitride mit bis zu etwa 13.5% *N* homogenisiert werden, während stickstoffreichere Präparate Stickstoff abgaben. Ein Versuch, auch diese Präparate bei noch niedrigerer Temperatur zu homogenisieren, wurde nicht ausgeführt.

Bildungsmechanismus der Nitride.

In der letzten der in der Einleitung erwähnten Arbeiten über Eisennitride macht Verfasser die Annahme, dass die Nitride durch Einwirkung des bei der Dissoziation des Ammoniaks primär ent-

stehenden mono-atomaren Stickstoffs gebildet werden. Diese Annahme gründete sich teils auf die Unfähigkeit des elementaren Stickstoffs, mit Eisen Nitride zu bilden, und teils auf die Versuche WILLEYS. Dieser Forscher erzeugte einen elektrischen Lichtbogen zwischen Eisenelektroden in einer Stickstoffatmosphäre, und es gelang ihm dadurch, Eisennitride herzustellen, die seiner Auffassung nach durch Einwirkung von mono-atomarem Stickstoff auf das Eisen entstanden waren.

Eine ziemlich einfache Überlegung zeigt jedoch, dass der mono-atomare Stickstoff bei der Ammoniakdissoziation in so ausserordentlich geringer Menge auftritt, dass er wahrscheinlich nicht merkbar Nitridmengen bilden kann. Wenn man nämlich unter einigen vereinfachenden Annahmen die schon früher durch spektroskopische Beobachtungen bekannte Trennungsarbeit des Stickstoffmoleküls verwendet, um die Dissoziationskonstante des Teilgleichgewichts

$NH_3 = N + \frac{3}{2} H_2$ zu berechnen, so erhält man für die Temperatur

450° C den Wert 10^{-31} . Bei einem Ammoniakdruck von 1 Atm. demnach der Partialdruck des mono-atomaren Stickstoffs von der Grössenordnung 10^{-12} Atm. Dieser Wert, der eine obere Grenze für die Konzentration gibt, macht den mono-atomaren Stickstoff als nitrierendes Agens unwahrscheinlich.

Wie schon erwähnt, wurde bei der in dieser Arbeit vorgenommenen Homogenisierung der Mangannitride gefunden, dass die Stickstoffdrucke von Nitriden, die durch Ammoniakbehandlung bei 600° und darüber hergestellt worden waren, bei dieser selben Temperatur grösser als 1 Atm. sind.

Dass ein ganz analoges Verhalten bei den Eisennitriden vorhanden ist, wurde von BAUR und VOERMAN²⁾ gezeigt.

Wenn man bedenkt, dass die Stickstoffugazität in Ammoniak bei 600° und dem Druck 1 Atm. bei thermodynamischem Gleichgewicht nicht ganz $\frac{1}{4}$ Atm. beträgt, so scheinen diese Tatsachen zunächst ziemlich erstaunlich. Ein Produkt mit einer Stickstoffugazität von mehr als 1 Atm. sollte also durch die Einwirkung eines Gasgemisches bei dem die Stickstoffugazität weniger als $\frac{1}{4}$ Atm. beträgt, entstehen.

¹⁾ E. J. B. WILLEY, J. Chem. Soc. London **133**, 2840. 1928.
und G. L. VOERMAN, Z. physikal. Chem. **52**, 467. 1905.

²⁾ E. BAUR

Die Ursache dieses scheinbaren Widerspruchs liegt in der Tatsache, dass bei der Herstellung der Nitride kein thermodynamisches Gleichgewicht vorhanden ist. Das Ammoniak streicht ja dauernd über dem Nitrid, und wegen seiner kleinen Zerfallsgeschwindigkeit können sehr hohe Stickstoffugazitäten entstehen. Wenn die Stickstoffugazität des Nitrids grösser als die Stickstoffugazität des im Gasraum befindlichen Ammoniaks ist, wird das Resultat der Azotierung durch folgende zwei Reaktionen bedingt:

$$M + xNH_3 = M(N)_x + \frac{3x}{2} H_2. \quad (1)$$

$$M(N)_x = M(N)_{x-y} + \frac{y}{2} N_2. \quad (2)$$

Ist die Geschwindigkeit der Reaktion (1) grösser als die der Reaktion (2), so entsteht offenbar $M(N)_x$ als Endprodukt.

Ohne auf irgendwelche Hypothesen oder Ähnlichkeitsschlüsse einzugehen, muss erwähnt werden, dass eine Annahme bezüglich der Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Gase in der kondensierten Phase (Metall oder Nitrid) hinreichend ist, um die Nitridbildung in einer sehr anschaulichen Weise zu erklären. Wenn man nämlich annimmt, dass der elementare (molekulare) Stickstoff aus irgendeiner Ursache langsamer als Ammoniak und Wasserstoff durch die kondensierte Phase diffundiert, so ist natürlich die Folge die, dass die Stickstoffkonzentration in dieser kondensierten Phase steigen muss¹⁾. Das Ammoniak diffundiert in das Metall hinein und wird hier praktisch vollständig dissoziiert. Von den Dissoziationsprodukten diffundiert der Wasserstoff schnell heraus gegen die Gasphase, wo das Dissoziationsgleichgewicht sich infolge der Strömung nicht einstellen kann, und wo darum die Wasserstoffkonzentration gering ist. Auch wenn der Stickstoff eine Neigung zu Herausdiffusion hat (d. h. grössere

¹⁾ Dass Stickstoff sehr langsam durch Eisen diffundiert, folgt auch z. B. aus den Messungen SIEVERTS (Z. physikal. Chem. **60**, 129. 1907). Seine Versuche lassen die Frage offen, ob Stickstoff bis 1000° überhaupt durch Eisen diffundieren kann. Wenn es der Fall ist, so ist die Diffusionsgeschwindigkeit jedenfalls sehr klein. Bei Wasserstoff dagegen wurde die Diffusion zwischen 300° und 400° merkbar. Die Diffusionsgeschwindigkeit wuchs dann rasch mit steigender Temperatur. Auch gab wasserstoffhaltiges Eisen den Wasserstoff beim Erhitzen sehr schnell ab. Durch die Untersuchungen von BAUR und VOERMAN (loc. cit.) ist auch gezeigt worden, dass die Eisennitride bei Erhitzung den Stickstoff ausserordentlich langsam abgeben.

Fugazität als der Stickstoff der Gasphase besitzt), muss also seine Konzentration in der kondensierten Phase steigen oder wenigstens konstant bleiben, solange der Unterschied seiner Fugazität in den beiden Phasen nicht allzu gross wird.

Diese obere Grenze der Aufazotierung, die gemäss obiger Auffassung als ein Zustand von Diffusionsgleichgewicht (unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung der Gasphase sich nicht etwa durch eine veränderte Strömungsgeschwindigkeit ändert), aber nicht als thermodynamisches Gleichgewicht aufgefasst werden kann, sinkt natürlich mit steigender Temperatur. Andererseits stellt sich das Diffusionsgleichgewicht bei höheren Temperaturen schneller ein.

Wenn ein Metall mit elementarem Stickstoff azotiert wird, bezeichnet der Endzustand des Prozesses natürlich ein thermodynamisches Gleichgewicht. Die Stickstoffugazität der kondensierten Phase ist dann gleich der der Gasphase.

Eisen wird, wie schon erwähnt, nicht von elementarem Stickstoff azotiert, während durch Ammoniak von Atmosphärendruck ein Stickstoffgehalt von etwa 11% erzielt werden kann. Die Stickstoffugazität der niedrigsten Nitridphase ist offenbar so hoch, dass sie einen Wert von mehr als 1 Atm. erreicht, bevor die Temperatur so hoch gestiegen ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Azotierung mit Stickstoff merkbar ist.

Bei Mangan ist dies der Fall bei der η -Phase, die also nicht binnen mässiger Zeit mit Stickstoff hergestellt werden kann. Bei den niedrigeren Nitridphasen ist die Stickstoffugazität noch bei ziemlich hohen Temperaturen nicht 1 Atm., weshalb sie sich auch ziemlich schnell durch Einwirkung von elementarem Stickstoff bilden.

Bei Chrom ist die Stickstoffugazität selbst der durch Ammoniakbehandlung höchstazotierten Phasen auch bei sehr hohen Temperaturen kleiner als 1 Atm. Hier erreicht man darum dieselbe maximale Stickstoffkonzentration bei der Stickstoff- wie bei der Ammoniakazotierung.

Allgemeine Übersicht der Röntgenphotogramme.

Die Pulverphotogramme wurden in drei nach der Fokussierungsmethode gebauten Kameras aufgenommen, die zusammen praktisch das ganze Ablenkungsgebiet deckten. Photogramme, die die am meisten abgebogenen Interferenzen enthalten, sind in der Fig. 1 wieder

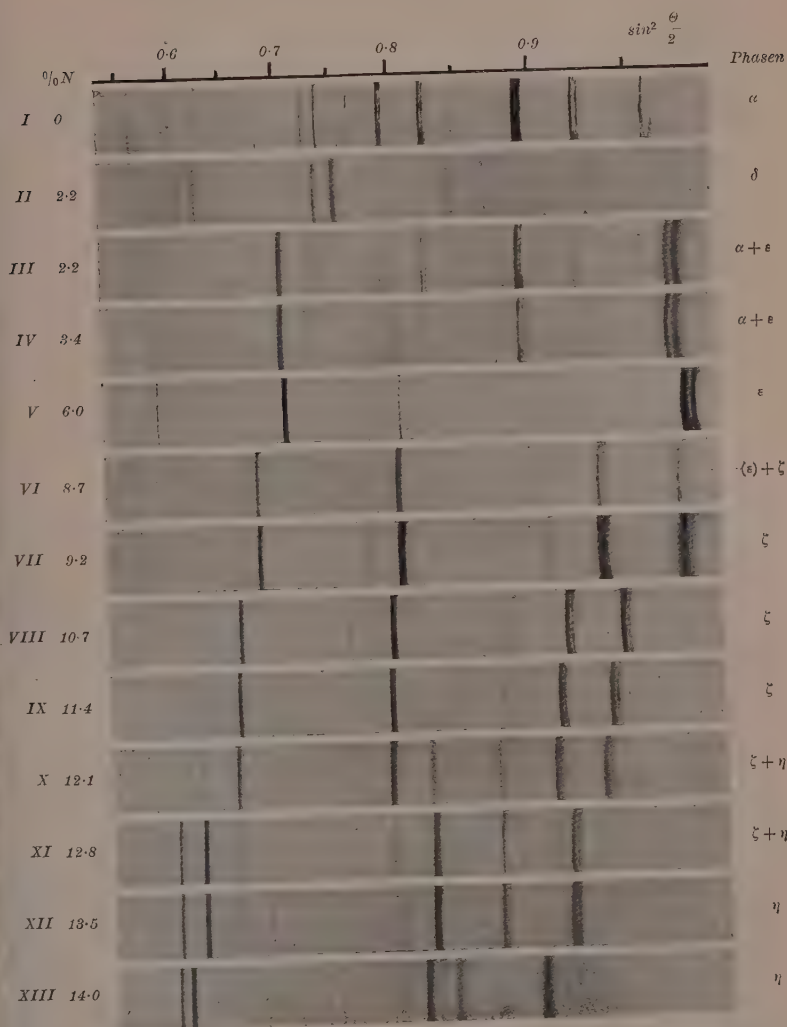


Fig. 1. Pulverphotogramme von Mangan-Stickstoffpräparaten. Cr—K-Strahlung. (Das Präparat II war von 950° abgeschreckt worden. Die Präparate III, IV und X bis XII waren bei 400°, und die Präparate V bis IX bei 600° homogenisiert worden. Das Präparat XIII wurde nicht homogenisiert.)

gegeben. Für sämtliche Photogramme wurde $Cr\text{-}K$ -Strahlung verwendet ($\lambda_{\alpha_1} = 2.2848 \text{ \AA}$, $\lambda_{\alpha_2} = 2.2890 \text{ \AA}$, $\lambda_{\beta} = 2.0805 \text{ \AA}$).

In dem untersuchten Konzentrationsgebiet von 0 bis etwa 14 Gewichtsproz. Stickstoff wurden vier intermediäre Nitridphasen gefunden. Die stickstoffärmste dieser Phasen (δ) ist homogen bei ungefähr 2 Gewichtsproz. Stickstoff und existiert nur oberhalb etwa 500° . Die Interferenzen dieser Phase kommen daher nur in abgeschreckten Präparaten zum Vorschein (II in Fig. 1). Die Struktur der Phase ist flächenzentriert tetragonal mit einem Achsenverhältnis, das nahezu gleich 1 ist.

Unterhalb ungefähr 500° zerfällt die δ -Phase in $\alpha\text{-}Mn$ und ε -Phase, welch letztere eine flächenzentriert kubische Struktur besitzt (III in Fig. 1). Bei niedrigeren Temperaturen scheint die ε -Phase ein ziemlich enges Homogenitätsgebiet in der Nähe einer Konzentration von 6% N (V in Fig. 1) zu besitzen. Das Homogenitätsgebiet breitet sich bei höheren Temperaturen gegen die Manganseite aus.

Bei ungefähr 9% N (VII in Fig. 1) beginnt das Homogenitätsgebiet der nächsten Phase (ζ), die eine hexagonale dichteste Kugelpackung besitzt. Die Linien dieser Phase verschieben sich gegen geringere Ablenkungswinkel hin, wenn der Stickstoffgehalt wächst (VIII und IX in Fig. 1), was eine Vergrößerung der Elementardimensionen innerhalb eines ziemlich ausgedehnten Homogenitätsgebiets zeigt.

Die vierte Nitridphase (η) kommt nur in den höchstazotierten Präparaten homogen vor (XII und XIII in Fig. 1). Sie besitzt wie die δ -Phase eine flächenzentriert tetragonale Struktur. Auch hier ist das Achsenverhältnis nahezu gleich 1.

Die grössten Elementardimensionen, die von $\alpha\text{-}Mn$ und $\beta\text{-}Mn$ in Präparaten, wo die genannten Manganmodifikationen im Gleichgewicht mit der Nitridphase stehen, gefunden worden sind, waren 8.897 \AA bzw. 6.305 \AA . Vergleicht man diese Werte mit den von WESTGREN und PHRAGMÉN¹⁾ für die reinen Manganmodifikationen gefundenen Werte 8.894 \AA für $\alpha\text{-}Mn$ und 6.289 \AA für $\beta\text{-}Mn$, so sieht man, dass beide Manganphasen Stickstoff unter Gittervergrößerung lösen. Die Löslichkeit von Stickstoff ist offenbar viel grösser für $\beta\text{-}Mn$, als für $\alpha\text{-}Mn$, wo sie sehr gering ist.

¹⁾ A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN, Z. Physik **33**, 777. 1925.

Die δ -Phase.

Präparate mit 2.2% Stickstoff, die in evakuiertem Quarzrohr von Temperaturen zwischen 650° und 950° abgeschreckt worden waren, zeigten alle die Interferenzen der flächenzentriert tetragonalen δ -Phase (II in Fig. 1). Das Homogenitätsgebiet der δ -Phase erstreckt sich also bei dieser Konzentration wenigstens zwischen obigen Temperaturgrenzen. Ein anderes Präparat mit demselben Stickstoffgehalt, das nach Homogenisierung bei 600° langsam abgekühlt worden war, zeigte sehr breite und diffuse Linien von den beiden umherliegenden Phasen (α und ϵ), aber keine δ -Linien. Wurde es aber nach Homogenisierung bei 400° langsam abgekühlt, so waren diese Linien sehr scharf (III in Fig. 1). Die Zerfalltemperatur der δ -Phase liegt also zwischen 400° und 600° .

Die Zusammensetzungen der Homogenitätsgrenzen der δ -Phase sind, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, Nitridpräparate mit einer erwünschten Zusammensetzung herzustellen, nicht ermittelt worden. Ein Präparat mit 0.6% Stickstoff, das von 950° abgeschreckt worden war, zeigte nebst β -Mn-Interferenzen schwache δ -Linien. Der zugehörige Punkt des Zustandsdiagramms entspricht also dem Zweiphasengebiet zwischen β -Mn und δ . Dasselbe Präparat wurde auch von 1150° abgeschreckt. Hier waren die Nitridlinien äusserst schwach, aber sie schienen doch noch von der δ -Phase herzurühren.

Einige Beobachtungen, die an anderen Mangansystemen gemacht worden sind, scheinen auf eine bei hohen Temperaturen stabile, flächenzentriert kubische Manganmodifikation zu deuten. Hierher gehört unter anderen die allerdings noch nicht röntgenographisch bestätigte Tatsache, dass sich Mangan und Kupfer lückenlos mischen¹⁾.

Im hiesigen Institut glaubt E. ÖHMAN bei einer röntgenographischen Untersuchung des Systems Eisen—Mangan einige Anzeichen für die Ausdehnung des γ -Fe-Gebiets bis zum reinen Mn gefunden zu haben, was natürlich die Existenz einer Manganmodifikation mit derselben Struktur voraussetzt. Versuche sind jetzt begonnen worden, um diese Frage durch Pulveraufnahmen von Mangan bei hohen Temperaturen zu entscheiden. Es muss auch erwähnt werden, dass MARIE GAYLER²⁾ bei 1024° und 1191° zwei Umwandlungspunkte des reinen

1) S. ŽEMČUŽNY, G. URASOV und A. RYKOWSKOW, Z. anorgan. Chem. 57, 253. 1908. 2) MARIE GAYLER, J. Iron Steel Inst. 115, 393. 1927.

Mangans gefunden hat. Diese Umwandlungspunkte sind jedoch nicht notwendig durch Strukturumwandlungen bedingt.

Die Struktur der δ -Phase ist, wie im folgenden gezeigt wird, mit einer flächenzentriert kubischen Struktur sehr nahe verwandt, und die Frage erhebt sich daher, ob sie einen Zusammenhang mit einer etwaigen Mn -Modifikation dieser Struktur haben kann. Die erwähnten Versuche mit Abschreckung des 0.6%igen Präparats von 950° und 1150° deuten nun darauf hin, dass unterhalb der Temperatur, wo der Zustand des Präparats durch die Abschreckung von 1150° fixiert worden war, kein Zusammenhang existiert. Die Versuche schliessen jedoch natürlich einen Zusammenhang bei Temperaturen oberhalb dieser Temperatur, welche wohl wenigstens 1000° beträgt, nicht aus.

Die Lage der stickstoffreicheren Grenze der δ -Phase konnte auch nicht genau bestimmt werden. Da diese Frage im engsten Zusammen-

Tabelle 1. Pulverphotogramm der δ -Phase. Cr - K -Strahlung.

I beob. ¹⁾	I ber. ²⁾	Strah- lung	hkl	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
m.	—	β	111	0.232	0.2324
st.+	8	α	111	0.279	0.2807
s.+	—	β	200	0.304	0.3054
s.—	—	β	002	0.318	0.3189
m.+	3	α	200	0.368	0.3688
m.—	1.4	α	002	0.384	0.3850
s.s.	—	β	220	0.612	0.6108
s.	—	β	202	0.624	0.6243
st.—	2	α	220	0.738	0.7376
st.+	4	α	202	0.754	0.7538
s.	—	β	311	0.843	0.8432
s.s.	—	β	113	0.870	0.8704
s.	—	β	222	0.930	0.9297

¹⁾ Hier wie im folgenden sind die beobachteten relativen Intensitäten durch s. s. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittelstark und st. = stark bezeichnet. Ein Plus- oder ein Minuszeichen bedeutet eine Verstärkung bzw. eine Schwächung der angegebenen Intensität. ²⁾ Die berechneten Intensitäten sind aus der Formel

$$I = S^2 \cdot \frac{Z(1 + \cos^2 \theta)}{\sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot \cos \frac{\theta}{2}}$$

erhalten, wo S der Strukturfaktor, Z der Häufigkeitsfaktor und θ der Abbeugungswinkel ist. Für alle Abbeugungswinkel $> 90^\circ$ ist θ konstant und gleich 90° gesetzt.

hang mit der Ausdehnung des Homogenitätsgebiets der ε -Phase steht, wird sie am besten gleichzeitig mit diesem Problem behandelt.

Tabelle 1 gibt die Röntgendaten eines von 950° abgeschreckten Präparats mit 2.2% Stickstoff wieder. Nur Linien der δ -Phase sind vorhanden.

In der den berechneten $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ -Werten zugrunde liegenden quadratischen Form $\sin^2 \frac{\Theta}{2} = A(h^2 + k^2) + Bl^2$ sind die folgenden Konstanten benutzt worden:

Strahlung	A	B
Cr— $K\alpha^1$)	0.09220	0.09625
Cr— $K\beta$	0.07635	0.07974

Aus diesen Konstanten berechnen sich die Dimensionen der δ -Phase zu $a = 3.765 \text{ \AA}$, $c = 3.684 \text{ \AA}$. Das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ ist $= 0.9785$.

Die Abwesenheit aller Reflexe mit gemischten Indices zeigt, dass die Translationsgruppe flächenzentriert sein muss. Wegen der geringen Konzentration der leichten Stickstoffatome ist nicht zu erwarten, dass eine etwaige regelmässige Gruppierung dieser Atome bemerkbar werden kann. Tatsächlich sind auch keine Extrareflexe vorhanden, und wie aus der zweiten Kolumne der Tabelle 1 ersichtlich ist, stimmen auch die Intensitäten der beobachteten Reflexe mit den für eine regellose Gruppierung der Stickstoffatome berechneten überein.

Man kann also sagen, dass in der δ -Phase die Manganatome ein flächenzentriert tetragonales Gitter bilden, während die Plazierung der Stickstoffatome unbekannt ist.

Der kleinste Abstand zwischen zwei benachbarten Manganatomen ist bei den obigen Dimensionen $= 2.634 \text{ \AA}$.

Die ε -Phase.

In einer Anzahl von Präparaten mit mehr als 2.2% N, die 135 Stunden bei 600° homogenisiert worden waren, war die ε -Phase in vier Fällen vorhanden. Die bezüglichen Stickstoffkonzentrationen

¹⁾ Wenn die $K\alpha$ -Dublette nicht aufgelöst ist, wird ihre mittlere Wellenlänge $= \frac{2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2}}{3}$ gesetzt.

waren 3.4, 5.95, 6.02 und 8.7%. Das erste Präparat zeigte trotz der langen Erhitzung breite und diffuse ε -Linien, während die zwei nächsten scharfe Photogramme (V in Fig. 1) lieferten. Das letzte Präparat zeigte sehr schwache ε -Linien und starke Linien von der nächsthöheren Phase (VI in Fig. 1).

Die Röntgendaten des Präparats mit 5.95% N sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Pulverphotogramm der ε -Phase. Cr - K -Strahlung.

I beob.	Strahlung	hkl	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
s.s.	α	100	0.088	0.0885
s.s.	α	110	0.176	0.1769
m	β	111	0.219	0.2198
st.	α	111	0.264	0.2654
m	β	200	0.292	0.2930
st.	α	200	0.353	0.3538
s.	β	220	0.586	0.5860
st.	α_1	220	0.707	0.7070
st.	α_2	220	0.709	0.7086
s.	β	311	0.806	0.8058
s.	β	222	0.879	0.8790
st.+	α_1	311	0.972	0.9722
st.+	α_2	311	0.9745	0.9744

Das Photogramm lässt sich kubisch unter Verwendung folgender Konstanten indizieren: $Cr-K\alpha_1$: 0.08838; $Cr-K\alpha_2$: 0.08858; $Cr-K\beta$: 0.07325.

Die Kantenlänge des Elementarkubus wird demnach $= 3.844 \text{ \AA}$.

Für das Präparat mit 6.02% N , das also nur wenig stickstoffreicher als das obige war, war die entsprechende Länge $= 3.848 \text{ \AA}$.

Die Struktur der ε -Phase wird erst diskutiert werden, wenn die Grenzen des Homogenitätsgebiets bestimmt sind.

Wegen der diffusen Linien war es nicht möglich, die Kantenlänge für das Präparat mit 3.4% N exakt zu bestimmen, aber sie konnte auf 3.75 \AA geschätzt werden. In dem Präparat mit 8.7% N war die Kantenlänge der ε -Phase $= 3.860 \text{ \AA}$. Mit Hilfe der erwähnten Dimensionswerte kann die Lage der oberen Grenze des Homogenitätsgebiets der ε -Phase bei 600° auf zwischen 6 und 6.5% N geschätzt werden.

Mehrere Präparate mit 3.4% N wurden nach Homogenisierung von Temperaturen zwischen 650° und 950° abgeschreckt. Sie zeigten alle, wie das erwähnte bei 600° homogenisierte Präparat derselben Zusammensetzung, sehr diffuse und breite ε -Linien, aber keine Linien anderer Phasen. In einigen Fällen waren sämtliche ε -Linien verdoppelt, was aber auch sicher eine Folge der Inhomogenität der Präparate war. Die Ursache der Inhomogenität in diesen Fällen ist am wahrscheinlichsten Umwandlungen oder Reaktionen bei der Abkühlung, die auch nicht durch Abschreckung unterdrückt werden können. Der wahrscheinlich fast horizontale Verlauf der unteren Homogenitätsgrenze bei diesen Zusammensetzungen (siehe unten) kann voraussichtlich der Grund solcher Reaktionen sein.

Wenn auch die Verhältnisse bei 3.4% N also nicht ganz klar liegen, kann man doch sicher sagen, dass zwischen 600° und 950° die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze der ε -Phase kaum bei höheren Stickstoffgehalten als 3.5% liegen kann. Das Homogenitätsgebiet erstreckt sich daher in diesem Temperaturintervall von wenigstens 3.5% bis zwischen 6 und 6.5%. Gleichzeitig wächst die Kantenlänge der ε -Phase bei 600° von ungefähr 3.75 Å bis 3.860 Å.

Bei niedrigeren Temperaturen ist die Ausdehnung des Homogenitätsgebiets viel geringer. Die stickstoffreichere Grenze ändert ihre Lage nicht merkbar, aber die stickstoffärmere Grenze rückt schnell gegen höhere Stickstoffkonzentrationen. Zwei Präparate mit 2.2 und 3.4% Stickstoff, die 36 Stunden bei 400° homogenisiert waren, gaben Photogramme (III und IV in Fig. 1), die scharfe Linien von α - Mn - und von der ε -Phase enthielten. Die Länge der Kubuskante der ε -Phase, welche letztere sich also im Gleichgewicht mit α - Mn befand, war für beide Präparate = 3.855 Å. Die Gittervergrößerung, wenn man von einer Homogenitätsgrenze zu der anderen geht, ist also sehr klein (die Kantenlänge wächst von 3.855 auf 3.860 Å) und entspricht höchstens einer Breite des Homogenitätsgebiets von einigen Zehnteln eines Prozents. Bei 400° liegt also das ganze Homogenitätsgebiet zwischen 6 und 6.5% N .

Die relativen Intensitäten der α - Mn - und der ε -Linien in den Photogrammen der letzterwähnten Präparate zeigen auch deutlich, dass die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze einem viel höheren Stickstoffgehalt als 3.4% entspricht.

Das Resultat obiger Diskussion ist also, dass bei Temperaturen von 400° und darunter das Homogenitätsgebiet der ε -Phase ein sehr

enges Intervall umfasst, das sich irgendwo zwischen 6 und 6.5% N befindet. Bei 600° hat sich das Homogenitätsgebiet sehr stark gegen die Manganseite ausgebreitet. Die untere Grenze liegt jetzt höchstens bei etwa 3.5% N , während die obere Grenze praktisch unverändert ist. Das Aussehen des Homogenitätsgebiets geht aus der sehr schematischen Fig. 2 hervor. Unsicher ist vor allem die linke Grenze bei Temperaturen über 600°. Die enorme Zunahme des homogenen Gebiets zwischen den Temperaturen 400° und 600° kann natürlich die Ursache der im vorstehenden erwähnten Inhomogenitäten gewisser Präparate sein.

Wie bald gezeigt werden wird, sind die Strukturen der δ - und ε -Phasen einander sehr ähnlich. In der Tat kann man die tetragonale δ -Phase als eine deformierte ε -Phase ansehen, wenn man von den Lagen der Stickstoffatome absieht. Ganz wie im vorigen Abschnitt das Problem eines eventuellen Zusammenhangs der δ -Phase mit einer hypothetischen, flächenzentriert kubischen Manganmodifikation sich ergab, entsteht hier die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen den δ - und ε -Phasen besteht.

Um zu entscheiden, ob zwischen den beiden Phasen ein Zweiphasengebiet existiert oder nicht, sind Abschreckungsversuche von Präparaten mit Stickstoffgehalten zwischen 2.2 und 3.4% notwendig. Leider ist es dem Verfasser nicht gelungen, ein Präparat in diesem Konzentrationsgebiet herzustellen. Ein Versuch mit einem Präparat mit 2.2% N , das nach Homogenisierung von 650° abgeschreckt wurde, zeigte jedoch, dass wenigstens bei dieser Temperatur ein Zweiphasengebiet die beiden Phasen voneinander trennt. Die Photogramme zeigten nämlich starke δ -Linien, die dieselben Lagen wie in Tabelle 1 besaßen, und schwache ε -Linien, die eine Kantenlänge des Elementarkubus der ε -Phase = 3.73 \AA ergaben. Dieses Resultat schließt jedoch natürlich ein Zusammenfließen der beiden Homogenitätsgebiete bei höheren Temperaturen nicht aus.

Was die Struktur der ε -Phase betrifft, so spricht alles dafür, dass sie mit derjenigen der γ' -Phase (Fe_4N) im System $Fe-N$ analog ist. In dieser Phase bilden die Fe -Atome ein flächenzentriert kubisches Gitter. Jede flächenzentrierte Elementarzelle enthält ein Stickstoffatom, das entweder die Koordinaten $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ besitzt (wenn der Koordinatenanfang in einem Fe -Atom liegt). Das Homogenitätsgebiet von Fe_4N war, wenigstens bei den ziemlich niedrigen Temperaturen, bei denen die Präparate hergestellt waren, sehr eng, da keine

Linienverschiebungen beobachtet wurden. Es ist jedoch nicht unmöglich, dass, wie bei der ε -Phase im vorliegenden System, es mit steigender Temperatur bedeutend wachsen kann.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, stehen alle starken Reflexe mit einem flächenzentriert kubischen Gitter in Einklang. Die Manganatome bilden darum, wie die Eisenatome in Fe_4N , sicher ein solches Gitter. Die sehr schwachen 1 0 0 und 1 1 0 zeigen, dass auch hier die Stickstoffatome bestimmte Lagen einnehmen.

Die obere Homogenitätsgrenze der ε -Phase liegt sehr nahe der für Mn_4N berechneten Zusammensetzung mit 5.99% N . In dem Präparat mit 5.95% N , von dem das der Tabelle 2 zugrunde liegende Photogramm hergestellt worden war, kommt also praktisch ein Stickstoffatom auf vier Manganatome. Man kann darum sicher auch hier die für Fe_4N ausgeführte Strukturdiskussion anwenden. Das Resultat ist ganz analog. Folgende zwei Strukturen sind möglich:

$$\text{I. } 4 \text{ Mn: } 000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$$

$$N : \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$$

Möglich in T^1 und T_d^1 .

$$\text{II. } Mn: 000$$

$$3 \text{ Mn: } 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0;$$

$$N : \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

Möglich in T^1 ; T_d^1 ; T_h^1 ; O^1 und O_h^1 .

Ebensowenig wie bei Fe_4N kann man hier zwischen den beiden Strukturmöglichkeiten entscheiden. Dies geht aus Tabelle 3 hervor, wo die beobachteten Intensitäten mit den für die zwei Strukturen berechneten verglichen sind.

Tabelle 3. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten für die ε -Phase.

hkl	Beobachtete Intensitäten	Berechnete Intensitäten für	
		Struktur I	Struktur II
100	s.s.	1	1
110	s.s.	1	1
111	st.	96	83
200	st.	42	56
210	o	0.7	0.7
211	o	0.6	0.6
220	st.	74	74
221	o	0.8	0.8
300	o	0.8	0.8
310	o	0.6	0.6
311	st. +	131	113

Der Raum, der zur Verfügung des Stickstoffatoms steht, ist in Struktur II viel grösser als in Struktur I. Diese Tatsache macht Struktur II wahrscheinlicher als Struktur I, obwohl die Manganatome in der erstgenannten Struktur nicht strukturell gleichwertig sind.

Ob die Stickstoffatome schon bei der stickstoffärmsten Homogenitätsgrenze der ε -Phase sich alle in bestimmten Lagen plazieren, oder ob sie sich im Anfang unregelmässig verteilen, um sich erst später zu ordnen, konnte nicht entschieden werden. Teils sind ja die Photographie der ε -Phase bei kleineren Stickstoffkonzentrationen zu schlecht, um genaue Beobachtungen zu ermöglichen, und teils ist es wahrscheinlich überhaupt sehr schwer zu bestimmen, ob die von der regelmässigen Lagerung herrührenden sehr schwachen Linien allmählich oder plötzlich auftreten.

Der kleinste Abstand zwischen zwei Mn -Atomen in der ε -Phase ist bei der stickstoffreichsten Homogenitätsgrenze ($a = 3.860 \text{ \AA}$) gleich 2.729 \AA .

Die ζ -Phase.

Die Röntgendaten eines Präparats mit 9.22% Stickstoff, das aus homogener ζ -Phase besteht, sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Pulverphotogramm der ζ -Phase. Cr - K -Strahlung.

I beob.	I ber.	Strah- lung	hkl	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
m.	—	β	100	0.188	0.1880
m.	—	β	002	0.212	0.2120
m.	16	α	100	0.226	0.2266
m.	—	β	101	0.240	0.2410
m.	18	α	002	0.255	0.2557
st. +	68	α	101	0.289	0.2905
s.	—	β	102	0.399	0.4000
st.	12	α	102	0.482	0.4823
s.	—	β	110	0.564	0.5640
s.	—	β	103	0.665	0.6650
st.	24	α_1	110	0.679	0.6792
st.		α_2	110	0.681	0.6810
s.	—	β	112	0.775	0.7760
st.	36	α_1	103	0.8005	0.8005
st.		α_2	103	0.805	0.8047
s.s.	—	β	004	0.848	0.8480

Tabelle 4 (Fortsetzung).

<i>I</i> beob.	<i>I</i> ber.	Strah- lung	<i>h k l</i>	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
s., doppel	6	α	2 0 0	0.906	0.9064
st.	48	α_1	1 1 2	0.934	0.9344
st.		α_2	1 1 2	0.9375	0.9378
st.	36	α_1	2 0 1	0.969	0.9694
st.		α_2	2 0 1	0.972	0.9722

Das Photogramm konnte mit den folgenden Konstanten hexagonal indiziert werden:

Strahlung	<i>A</i>	<i>B</i>
<i>Cr</i> — <i>K</i> α_1	0.2264	0.06379
<i>Cr</i> — <i>K</i> α_2	0.2270	0.06419
<i>Cr</i> — <i>K</i> β	0.1880	0.05300

Die Achsenlängen sind demnach: $a = 2.773 \text{ \AA}$ und $c = 4.520 \text{ \AA}$.

Das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ ist $= 1.630$.

Das Achsenverhältnis deutet auf ein hexagonales Gitter dichtester Kugelpackung, was sich auch durch ein Studium der beobachteten Intensitäten bestätigt. Die zweite Spalte in Tabelle 4 zeigt die für ein solches Gitter berechneten Intensitäten. Die Berechnung gründete sich auf die Annahme, dass die Stickstoffatome in dem hexagonalen Gitter regellos verteilt waren. Tatsächlich enthält das Photogramm nichts, was für eine regelmässige Lagerung der Stickstoffatome spricht. Keine Extralinien wurden beobachtet und die beobachteten Intensitäten stimmen gut mit den unter obiger Annahme berechneten überein.

Photogramme der ζ -Phase wurden von einer Reihe bei 400° homogenisierten Präparaten erhalten. Die Tabelle 5 zeigt die aus diesen Photogrammen erhaltenen Resultate.

Die Homogenitätsgrenzen der ζ -Phase bei 400° können aus diesen Dimensionsvariationen mit ziemlich grosser Genauigkeit bestimmt werden. Man erhält als die wahrscheinlichsten Werte 9.2 und 1.9%.

Die ζ -Phase ist den hexagonalen Phasen in den Systemen *Fe*—*N* und *Cr*—*N*, welche vom Verfasser bzw. R. BLIX (loc. cit.) gefunden

worden sind, völlig analog. Wie bei diesen Phasen schliesst ihr Homogenitätsgebiet auch die Formel Me_2N ein. Diese Zusammensetzung, die hier 11.31% N entspricht, fällt jedoch hier nicht mit einer Homogenitätsgrenze zusammen.

Tabelle 5. Dimensionen der ζ -Phase bei verschiedenen Stickstoffkonzentrationen.

• Proz. N	Phasen	Dimensionen der ζ -Phase		
		a	c	$\frac{c}{a}$
8.7	$\epsilon + \zeta$	2.773 Å	4.520 Å	1.630
9.2	ζ	2.773	4.520	1.630
10.1	ζ	2.800	4.524	1.616
10.7	ζ	2.812	4.526	1.610
11.0	ζ	2.816	4.526	1.607
11.4	ζ	2.821	4.527	1.605
12.1	$\zeta + \eta$	2.828	4.528	1.601

Der kürzeste Abstand zwischen zwei Manganatomen beträgt bei den Homogenitätsgrenzen der ζ -Phase 2.770 Å bzw. 2.791 Å.

Alle Präparate, die nur ζ -Phase enthielten, verloren keinen Stickstoff bei 135stündiger Erhitzung im Vakuum bei 600°. Sobald sie aber auch η -Phase enthielten, war nach der Erhitzung ein bedeutender Überdruck in den Glasröhren vorhanden. Die Stickstoffugazität der ζ -Phase ist offenbar bei 600° noch nicht 1 Atm., während die Stickstoffugazität der η -Phase bei derselben Temperatur mehr als 1 Atm. beträgt. Bei der Diskussion des Bildungsmechanismus der Nitride wurde ja auch erwähnt, dass gerade diese schon bei niedrigen Temperaturen hohe Stickstoffugazität der η -Phase die Bildung dieser Phase binnen mässiger Zeit durch Stickstoffazotierung verhindert.

Durch Azotierung mit elementarem Stickstoff kann man aber sicher innerhalb ziemlich kurzer Zeit bis an die stickstoffreichste Homogenitätsgrenze der ζ -Phase gelangen. In der Tat erwähnt auch SHUKOW (loc. cit.), dass er bei Stickstoffazotierung von metallischem Mangan bis 12% N erhielt.

Die η -Phase.

Wie eben erwähnt wurde, gab diese Phase bei Vakuumhomogenisierung bei 600° Stickstoff ab. Bei einer Homogenisierungstemperatur von 400° wurde jedoch die der stickstoffärmsten Homogenitätsgrenze entsprechende η -Phase nicht zersetzt.

Ein derartig homogenisiertes Präparat mit 12.1% N zeigte ausser den ζ -Linien auch schwache Linien der η -Phase (X in Fig. 1). In Photogrammen von einem Präparat mit 12.8% N sind diese neuen Linien stärker geworden (XI in Fig. 1), und wenn der Stickstoffgehalt bis 13.2% gestiegen ist, sind die ζ -Linien fast verschwunden. In dem höchstazotierten von diesen homogenisierten Präparaten, wo der Stickstoffgehalt 13.5% ist, sind die ζ -Linien ganz verschwunden (XII in Fig. 1). Die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze liegt wahrscheinlich ungefähr bei dieser Zusammensetzung. Die Lagen der Linien sind auch demgemäss völlig konstant geblieben.

Die Daten der Pulverphotogramme von diesem letzteren Präparat sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Pulverphotogramm der η -Phase. Cr-K-Strahlung.

<i>I</i> beob.	<i>I</i> ber.	Strah- lung	<i>h k l</i>	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
m.	—	β	111	0.189	0.1898
st. +	10	α	111	0.228	0.2291
m.	—	β	200	0.245	0.2461
s.	—	β	002	0.266	0.2670
st.	4	α	200	0.297	0.2972
st.	2	α	002	0.321	0.3217
s.	—	β	220	0.492	0.4923
s.	—	β	202	0.512	0.5131
st., doppel	2	α	220	0.5945	0.5945
st.	4	α_1	202	0.6185	0.6182
st.		α_2	202	0.6205	0.6205
s.	—	β	311	0.682	0.6821
s.s.	—	β	113	0.724	0.7237
s.	—	β	222	0.760	0.7593
st.	8	α_1	311	0.8225	0.8226
st.		α_2	311	0.8255	0.8254
st.	4	α_1	113	0.871	0.8713
st.		α_2	113	0.875	0.8749
st.	4	α_1	222	0.915	0.9151
st.		α_2	222	0.9185	0.9184

Das Photogramm lässt sich mit den folgenden Konstanten tetragonal indizieren:

Strahlung	<i>A</i>	<i>B</i>
<i>Cr</i> — <i>K</i> α_1	0.07423	0.08031
<i>Cr</i> — <i>K</i> α_2	0.07447	0.08066
<i>Cr</i> — <i>K</i> β	0.06154	0.06674

Die Achsenlängen berechnen sich demnach zu $a=4.194 \text{ \AA}$ und $c=4.031 \text{ \AA}$. Das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ ist 0.9611.

Ganz wie bei der δ -Phase gibt es in diesem Photogramm nur Reflexe mit ungemischten Indices. In der zweiten Spalte der Tabelle 6 sind die relativen Intensitäten unter der Voraussetzung berechnet, dass die Manganatome ein flächenzentriert tetragonales Gitter bilden, während die Stickstoffatome regellos in diesem Gitter verteilt sind. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten ist ja befriedigend.

Wie die δ -Phase besitzt also auch die η -Phase eine flächenzentriert tetragonale Struktur, wo man keine Andeutung einer regelmässigen Lagerung der Stickstoffatome spüren kann. Auch bei dieser Phase ist das Achsenverhältnis nahe Eins. Beide Phasen können also als deformierte kubische Kugelpackungen angesehen werden. In diesem Zusammenhang mag auch auf die Ähnlichkeit dieser beiden Phasen mit dem von WESTGREN und PHRAGMÉN¹⁾ gefundenen sogenannten γ -Mangan hingewiesen werden. Diese Phase, die in Elektrolytmangan gefunden wurde und wohl wahrscheinlich ein Hydrid darstellt, kristallisiert flächenzentriert tetragonal mit $a=3.774 \text{ \AA}$ und $c=3.533 \text{ \AA}$. Das Achsenverhältnis ist dementsprechend 0.937.

Versuche, auch Präparate mit höheren Stickstoffgehalten als 13.5% bei Temperaturen unterhalb 400° zu homogenisieren, wurden nicht ausgeführt. Ein Präparat mit dem höchsten während der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Stickstoffgehalt, nämlich 14%, erwies sich jedoch auch ohne Homogenisierung als praktisch homogen. Die Photogramme (XIII in Fig. 1) zeigten nur Linien der η -Phase. Die Dimensionen waren aber jetzt $a=4.207 \text{ \AA}$ und $c=4.129 \text{ \AA}$. Da

¹⁾ A. WESTGREN und A. PHRAGMÉN, Z. Physik 33, 777. 1925.

die c -Achse relativ mehr als die a -Achse gewachsen ist, nähert sich die Struktur noch mehr einer kubischen. Das Achsenverhältnis ist jetzt 0.9815.

Das Zustandsdiagramm des Systems $Mn-N$.

In Fig. 2 ist ganz schematisch ein Zustandsdiagramm des Systems $Mn-N$ skizziert.

Die Homogenitätsgrenzen der δ -Phase sind sehr unsicher. Die Zeichnung soll überhaupt nur eine unterhalb etwa 500° nicht existierende Phase mit einem Homogenitätsgebiet in der Nähe von 2 Gewichtsproz. N andeuten. Wie schon erwähnt, konnte nicht entschieden werden, ob diese Phase bei höheren Temperaturen mit der ε -Phase

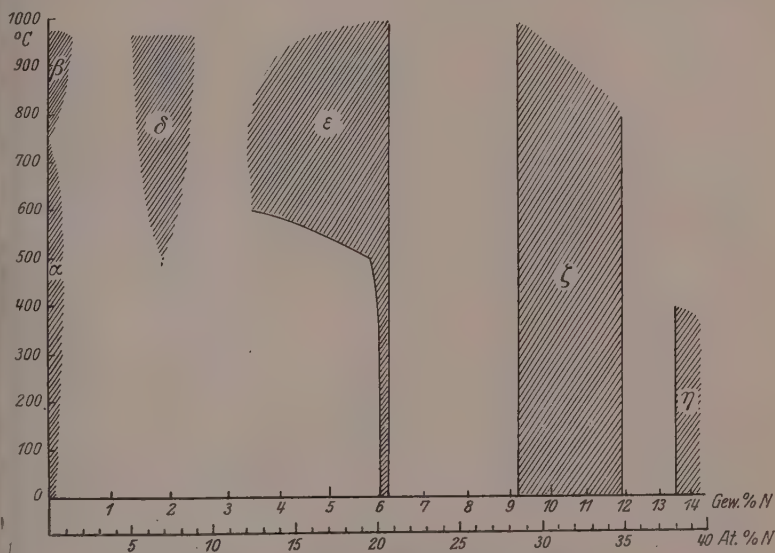


Fig. 2. Schematisches Zustandsdiagramm des Systems $Mn-N$.

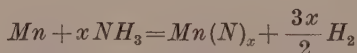
zusammenfließt oder nicht. Um das Diagramm so weit als möglich hypothesenfrei zu erhalten, sind aber hier diese beiden Phasen getrennt gezeichnet. Die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze der ε -Phase bei höheren Temperaturen (etwa oberhalb 600°) ist aus derselben Ursache sehr unsicher. Die übrigen Homogenitätsgrenzen, mit

Ausnahme derjenigen der Manganphasen, die nur ganz schematisch die Löslichkeit von Stickstoff in α - bzw. β -Mn andeuten sollen, sind ziemlich sicher bekannt.

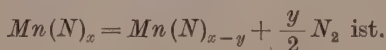
Zusammenfassung.

Mangannitride, die durch Azotierung von Mangan mit Ammoniak und nachherige Homogenisierung im Vakuum hergestellt waren, sind röntgenographisch untersucht worden.

Im Zusammenhang mit dem Bericht über die Herstellungsmethoden ist der Bildungsmechanismus der Nitride ziemlich ausführlich diskutiert worden. Dadurch wird unter anderem erklärt, warum man bei Ammoniakazotierung höhere Stickstoffgehalte erreicht als bei Stickstoffazotierung. Um die höchste untersuchte Phase (η) durch Stickstoffazotierung herzustellen, muss der Prozess bei Temperaturen ausgeführt werden, wo ihre Stickstoffugazität nicht 1 Atm. überschreitet (etwa 500°). Hier ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Stickstoff und Mangan so niedrig, dass binnen mässiger Zeit keine merkbare Nitridmengen gebildet werden. Bei Ammoniakazotierung ist die Reaktionsgeschwindigkeit viel grösser, und hier kann man sie durch Azotierung bei höheren Temperaturen noch weiter vergrössern. In strömendem Ammoniak von Atmosphärendruck sind nämlich die Nitride existenzfähig, auch wenn ihre Stickstoffugazität mehr als 1 Atm. ist. Die Ursache ist die, dass die Geschwindigkeit der Reaktion



bedeutend grösser als die der Reaktion



Stickstoff löst sich in relativ geringer Menge sowohl in α -Mn wie in β -Mn. Die Löslichkeit in β -Mn ist grösser als in α -Mn.

Die stickstoffärmste intermediäre Phase (δ) ist homogen bei etwa 2% N und existiert nur oberhalb etwa 500°. Die Manganatome sind in einem flächenzentriert tetragonalen Gitter geordnet. Keine Andeutungen von einer regelmässigen Lagerung der Stickstoffatome wurden gefunden. Bei einem Stickstoffgehalt von 2.2% waren die Längen der

tetragonalen Achsen: $a = 3.765 \text{ \AA}$, $c = 3.684 \text{ \AA}$ $\left(\frac{c}{a} = 0.9785\right)$.

Die nächsthöhere Nitridphase (ε) hat bei niedrigeren Temperaturen (400° und darunter) ein enges Homogenitätsgebiet, das irgendwo zwischen 6 und 6.5% N liegt. Die Manganatome bilden ein flächenzentriert kubisches Gitter. Bei 400° ist die Kantenlänge des Elementarkubus bei der stickstoffärmsten Homogenitätsgrenze $= 3.855 \text{ \AA}$ und bei der stickstoffreichsten Grenze $= 3.860 \text{ \AA}$. Bei höheren Temperaturen breitet sich das Homogenitätsgebiet gegen die Manganseite aus, während die Lage der stickstoffreicheren Grenze unverändert ist. Bei 600° ist wahrscheinlich noch ein Präparat mit 3.4% N homogen. Die kleinste gefundene Kantenlänge der ε -Phase beträgt 3.73 \AA und wurde an einer von 650° abgeschreckten Probe in dem Zweiphasengebiet zwischen δ und ε gemessen.

Bei der stickstoffreichsten Homogenitätsgrenze, wo ungefähr ein Stickstoffatom auf vier Manganatome kommt, hat das Stickstoffatom wahrscheinlich entweder die Koordinaten $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (wenn der Koordinatenanfang in einem Mn Atom liegt). Es war nicht möglich, zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden.

In der nächsten Phase (ζ) sind die Manganatome in einem hexagonalen Gitter dichtester Kugelpackung geordnet. Die Stickstoffatome sind wahrscheinlich in den Hohlräumen dieses Gitters willkürlich eingelagert. Bei 400° liegt die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze bei ungefähr 9.2% N . Die Gitterdimensionen wachsen mit steigendem Stickstoffgehalt von $a = 2.773 \text{ \AA}$, $c = 4.520 \text{ \AA}$ $\left(\frac{c}{a} = 1.630\right)$ bei dieser Grenze auf $a = 2.828 \text{ \AA}$, $c = 4.528 \text{ \AA}$, $\left(\frac{c}{a} = 1.601\right)$ bei der stickstoffreichsten Grenze, die bei ungefähr 11.9% N liegt.

Bei der stickstoffreichsten von den gefundenen Phasen (η) bilden die Manganatome ein flächenzentriert tetragonales Gitter. Bei der stickstoffärmsten Homogenitätsgrenze, die bei 400° ungefähr 13.5% N entspricht, sind die Elementardimensionen $a = 4.194 \text{ \AA}$, $c = 4.031 \text{ \AA}$, $\left(\frac{c}{a} = 0.9611\right)$. Die Gitterdimensionen wachsen mit steigendem Stickstoffgehalt. Die c -Achse wächst dabei relativ mehr als die a -Achse, so dass das Achsenverhältnis sich immer mehr Eins nähert. In dem Präparat, das die höchste erhaltene Stickstoffkonzentration, nämlich 14% aufwies, waren die Dimensionen der η -Phase $a = 4.207 \text{ \AA}$, $c = 4.129 \text{ \AA}$ $\left(\frac{c}{a} = 0.9815\right)$. Auch bei der η -Phase war es nicht mög-

lich, Belege für eine regelmässige Lagerung der Stickstoffatome zu finden.

Bei der Ausführung der obigen Arbeit wurde Verfasser durch eine Zuweisung aus dem WALLMARK-Fonds der Kgl. Schwed. Akademie der Wissenschaften unterstützt, wofür er hier seinen ergebenen Dank ausspricht.

Verfasser erlaubt sich ferner, Fräulein Dr. MARIE GAYLER, Teddington, für ihre Freundlichkeit, Proben von sehr reinem Mangan zur Verfügung zu stellen, auch an dieser Stelle ergebenst zu danken.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorgan. Chemie d. Universität.
Juni 1929.

Über das Dipolmoment der Cyanwasserstoffsäure und einiger Nitrile.

Von

O. Werner¹⁾.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 6. 29.)

Nach einer Beschreibung einer verbesserten Resonanzmethode, die vornehmlich durch Verwendung eines Piezoquarzkristalls als Frequenzstabilisator gekennzeichnet ist, werden die Resultate der Dipolmomentmessungen an Cyanwasserstoffsäure, Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Benzonitril mitgeteilt und besprochen.

Schon seit längerer Zeit hat die Cyanwasserstoffsäure in dielektrischer Hinsicht ein besonderes Interesse beansprucht. Insbesondere war es ihre ausserordentlich hohe Dielektrizitätskonstante (DK), die zu einer Reihe von Vermutungen über ihr Verhalten als Lösungs- und Ionisierungsmittel Veranlassung gegeben hat. Ohne näher auf ältere Arbeiten, wie die von CENTNERSZWER²⁾, SCHLUNDT³⁾ und BREDIG⁴⁾ einzugehen, sei hier nur auf die kürzlich erschienene Veröffentlichung von FREDENHAGEN und DAHMLOS⁵⁾ hingewiesen, die sich mit einer Reihe von Eigenschaften der HCN beschäftigt, und unter anderem auch eine Korrektur des alten Wertes von SCHLUNDT für die DK der Blausäure bringt. Die der Arbeit beigegebene Tabelle zeigt, dass HCN selbst bei 20° noch den erstaunlich hohen Wert von $\epsilon = 116$ hat, der sie damit an die Spitze aller bekannten Dielektrika stellt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung des Dipolmoments der Cyanwasserstoffsäure und einiger Nitrile unter Verwendung der Methode der verdünnten Lösungen in einem dipolfreien Lösungsmittel.

Die Ausführung der dielektrischen Messungen erfolgte nach einer Resonanzmethode. Das Prinzip der Resonanzmethode ist allgemein bekannt: Ein Sendekreis sendet Schwingungen konstanter Frequenz aus, die auf einen abstimmbaren Resonanzkreis übertragen werden und dort mit Hilfe eines meist direkt im Schwingungskreis liegenden

¹⁾ OTTO WERNER, Fellow of the International Education Board. ²⁾ CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. **39**, 220. 1902. ³⁾ H. SCHLUNDT, J. physic. Chem. **13**, 669. 1909. ⁴⁾ BREDIG, Z. angew. Chem. **36**, 456. 1923. ⁵⁾ FREDENHAGEN und DAHMLOS, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **179**, 78. 1929.

Thermodetektors oder eines in einem dritten Kreis angeordneten Kristalldetektors in Verbindung mit Spiegelgalvanometer und Skala angezeigt werden. Die zu messende Kapazität ist meist der Kapazität des Resonanzkreises parallel geschaltet.

Da in der vorliegenden Anordnung des Verfassers gegenüber früheren Methoden einige Verbesserungen angebracht sind, die sich sehr gut bewährt haben, und die Methode trotz völlig ausreichender Genauigkeit zu einer der für den vorliegenden Zweck am leichtesten und am einfachsten zu handhabenden gemacht haben, möge im folgenden kurz darauf eingegangen werden.

Da mit einer irgendwie ins Gewicht fallenden Leitfähigkeit nicht gerechnet zu werden brauchte, so konnten die mancherlei Schwierigkeiten mit sich bringenden ganz kurzen Wellenlängen vermieden werden. Es wurde mit einer konstanten Wellenlänge von etwa 100 μ gearbeitet. Der Sendekreis wurde mit einer Dreielektrodenröhre bekannter Schaltung erregt. Die Schwierigkeiten, die Frequenz der Schwingungen in einer ausreichenden Genauigkeit gewährenden Grenzen konstant zu halten, sind jedem, der mit derartigen Anordnungen gearbeitet hat, bekannt.

Verfasser suchte diese Schwierigkeit durch Verwendung eines piezoelektrischen Quarzkristalls als Frequenzstabilisator zu umgehen. Diese Quarzkristalle finden heute in der Technik immer mehr Verwendung und bewirken im vorliegenden Falle eine über die Ableitgenauigkeit der besten Kondensatoren noch hinausgehende Konstanz der Frequenz, und machen damit die mancherlei sonst für diesen Zweck verwendeten Vorrichtungen überflüssig. Sie ermöglichen den

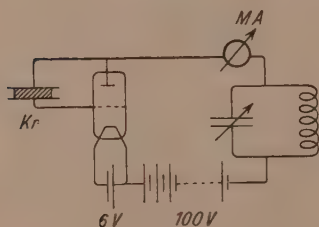


Fig. 1.

Zusammenbau eines Sendegeräts, ohne unter Vermeidung teurer Einzelteile die Verwendung eines geeigneten Anschlußgeräts einen direkten Anschluß an jede Lichtleitung gestattet.

Die prinzipielle Schaltung des Primärkreises ist in dem Schema (Fig. 1) wiedergegeben. Die verwendete Röhre war eine einfache Verstärkerröhre, wie sie zum Betrieb von Lautsprechern üblich ist. Die Wirkungsweise des Kristalls in dieser Anordnung

läßt sich auf eine Art Zieherscheinung zurückzuführen, die soweit geht, daß selbst beträchtliche Veränderungen des Primärkondensators nur e-

Intensitätsveränderung, aber keine messbare Frequenzveränderung herbeiführen. Die Einstellung der günstigsten Kondensatorstellung erfolgt mit Hilfe des in der Fig. 1 gezeichneten Milliampereometers. Wichtig für ein gutes Arbeiten der Anordnung ist die sichere und exakte Montage des Kristalls zwischen genügend grossen und vollkommen plan geschliffenen Elektroden¹⁾.

Der Resonanzkreis bestand aus Selbstinduktion und Kondensator, dem die zu messende Kapazität unter Vermeidung langer Leitungswege parallel geschaltet werden konnte. Die durch Änderungen im Flüssigkeitskondensator bewirkte Verstimmung des Resonanzkreises wird durch entsprechende Änderung am Messkondensator kompensiert. Die Feststellung der Resonanzlage erfolgte mit Hilfe eines dritten, durch wenige Windungen mit dem Resonanzkreis lose gekoppelten Indikatorkreises unter Verwendung eines Kristalldetektors als Gleichrichter. Der Kondensator des Resonanzkreises war vollständig durch einen geerdeten Blechkasten geschützt und ebenso war auch der Detektorkreis zusammen mit zwei Windungen des Resonanzkreises in einen solchen Blechkasten eingeschlossen. Auf diese Weise wurde eine direkte Einwirkung des Sendekreises auf den Indikatorkreis vermieden, d. h. bei völliger Verstimmung des Resonanzkreises war keinerlei Ausschlag am Galvanometer zu erkennen. Der Detektor war unter Einschaltung von Drosselspulen über eine verdrehte Leitung mit dem Galvanometer verbunden. Durch geeignete Leitungsführung gelang es, eine völlig symmetrische Resonanzkurve zu erhalten.

Der eigentliche Flüssigkeitskondensator war ähnlich wie der bei L. EBERT, EISENSCHITZ und v. HARTEL²⁾ angegebene konstruiert. Die beigegebene Zeichnung (Fig. 2) lässt die Einzelheiten erkennen. Die Isolierung der Messingplatten voneinander geschah durch kleine Quarzperlen. Die Luftkapazität des Flüssigkeitskondensators betrug etwa 10 cm. Der Flüssigkeitskondensator war mit einem geerdeten

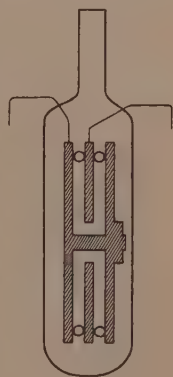


Fig. 2.

¹⁾ Zur weiteren Orientierung über Piezoquarzkristalle mögen kurz folgende Literaturhinweise dienen: D. W. DYE, Proc. Physical Soc., London 38, 399. 1925 bis 1926. E. GIEBE und SCHEIBE, Elektr. Nachrichtentechnik 5, 65. 1928. Y. WATANABE, Elektr. Nachrichtentechnik 5, 45. 1928. ²⁾ L. EBERT, EISENSCHITZ und v. HARTEL, Z. physikal. Chem. (B) 1, 94. 1928.

Metallmantel umgeben und befand sich in einem mit flüssigem Paraffin gefüllten Thermostaten. Die Messtemperatur betrug 20°. Infolge des geringen Plattenabstands (etwa 1 mm) verlaufen die Kraftlinien vollständig innerhalb der Kondensatorplatten und geringe Änderungen in der Füllhöhe haben daher keinen messbaren Einfluss. Die Ablesung in 100 Teile eingeteilten Kondensatorskala konnte bis auf $\frac{1}{10}$ Skalenteil vorgenommen werden. Da die Resonanzkurve ausserordentlich steil ist, hängt die Genauigkeit der Methode wesentlich von der Ablesegenauigkeit des Messkondensators ab und kann durch geeignete Ausgestaltung der Ablesevorrichtung, bzw. durch geeignete Schaltung des Kondensators noch beträchtlich weiter gesteigert werden, als im vorliegenden Falle geschehen ist. Die mit dieser Anordnung erreichte Genauigkeit betrug etwa 2 bis 3‰. Durch Anwendung der oben beschriebenen Verbesserungen ist es leicht möglich, die Genauigkeit bis auf 1‰ zu bringen, und die gesamte Anordnung erreicht damit eine Empfindlichkeit, die von den weit komplizierteren Brücken- und Schwebungsmethoden auch nicht wesentlich übertroffen wird, so dass sich die theoretisch wohl grössere Genauigkeit infolge des Anwachsens der übrigen Fehler nur selten ausnutzen lässt. Der Vorteil der Methode liegt in der Verwendung nur einer Röhre, die ausserdem noch keine Wartung bedarf und im übrigen nur fest eingebaute Teile. Da Dipolmessungen für den organischen Chemiker immer mehr an Bedeutung gewinnen, erscheint die beschriebene Methode infolge der Leichtigkeit ihrer Handhabung gerade für diesen Zweck als besonders geeignet.

Die Eichung des Messkondensators geschah mit Benzol-Alkoholgemischen nach PHILIP¹⁾. Da nur mit verhältnismässig sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wurde, konnten die vier ersten Konzentrationen von PHILIP, die eine völlig lineare DK-Konzentrationsabhängigkeit zeigen, verwendet werden. Die folgende Tabelle 1 zeigt die PHILIP'schen Werte in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Alkohols (Gramm Alkohol pro 100 g Lösung).

Tabelle 1.

<i>c</i>	ϵ (PHILIP)	ϵ (korrigiert)
0	2.242	2.262
0.400	2.268	2.288
0.800	2.293	2.313
1.200	2.317	2.337
1.603	2.346	2.366

¹⁾ I. C. PHILIP, Z. physikal. Chem. **24**, 18. 1887.

Die PHILIPSchen Werte ergeben extrapoliert für Benzol die DK 2.242. Da von der Blausäure einige konzentriertere Lösungen gemessen werden sollten, musste versucht werden, Anschluss zu gewinnen an die von DRUDE als Eichflüssigkeiten verwendeten Benzol-Acetongemische. Da DRUDE von dem Wert 2.262 für die DK des Benzols ausgeht, mussten die PHILIPSchen Werte auf diesen Wert korrigiert werden. Die dritte Spalte in der obigen Tabelle enthält die korrigierten PHILIPSchen Werte, die der Eichung des Kondensators zugrunde gelegt wurden. Die Verwendung eines gewissermassen fiktiven Wertes für die DK des Benzols bedeutet natürlich, eine gewisse Beschränkung, die darin begründet ist, dass die Methode nur relative Messungen auszuführen gestattet. Doch ist der Fehler, der durch eine gewisse Ungenauigkeit des zugrunde liegenden Benzolwertes verursacht wird, keinesfalls grösser als die übrigen, z. B. durch ungleiche Beschaffenheit der Chemikalien, Ungenauigkeiten in der Konzentrationsbestimmung usw. bedingten Fehler. Zudem scheitert eine wirklich absolute Bestimmung des Moments prinzipiell schon immer daran, dass der Wert der Atompolarisation nur in seltenen Fällen exakt in Rechnung gestellt werden kann.

Um ein Bild von der Genauigkeit der vorliegenden Anordnung zu geben, sei im folgenden (Tabelle 2) eine Messreihe in extenso wiedergegeben.

Tabelle 2.

Benzol 2.262	Eichlösungen nach PHILIP, korrigiert			
	2.288	2.313	2.337	2.366
17.75	16.9	16.0	15.2	14.3
17.6	16.9	16.05	15.1	14.3
17.7	16.9	16.10	15.2	14.25
17.7	16.9	16.05	15.2	14.4
17.8	—	—	15.2	14.3
17.8	—	—	—	—
Kondensatorablesungen 17.75	16.09	16.05	15.2	14.3

Die Fig. 3 zeigt, dass die Eichkurve tatsächlich geradlinig ist; die Interpolation kann daher mit grosser Genauigkeit vorgenommen werden. Die Eichwerte blieben wochenlang konstant, doch wurde der Sicherheit wegen die Eichkurve vor jeder Messung neu bestimmt.

Das verwendete Benzol war bestes thiophenfreies Produkt (B.D.H. Analytical Reagent), das nach mehrfacher Destillation von P_2O_5 über Natrium aufbewahrt wurde.

Die Darstellung der Cyanwasserstoffsäure erfolgte nach der von BREDIG und SHIRADO angegebenen Methode¹⁾ aus $K_4Fe(CN)_6$ und Orthophosphorsäure. Das HCN -Gas wurde in auf 50° erwärmtem mit $CaCl_2$ und P_2O_5 gefüllten Röhren getrocknet und danach direkt in eisgekühltes Benzol geleitet. Die Auflösung erfolgte vollkommen klar mit grosser Leichtigkeit.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgte erstens durch Bestimmung der Gewichtszunahme nach dem Einleiten des HCN -Gases und zweitens durch Titration nach VOLHARD. Beide Methoden gaben innerhalb der Fehlergrenzen völlig übereinstimmende Werte. Die Ti-

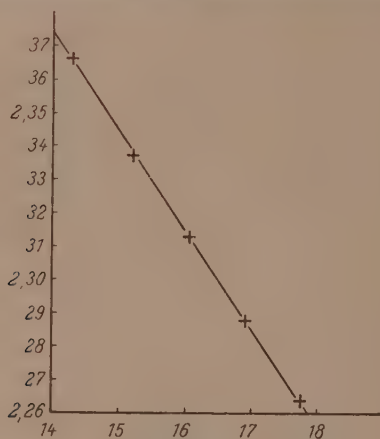


Fig. 3.

tration geschah in der Weise, dass zu einer abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ norm. Silbernitratlösung (etwa 30 cm^3) 1 cm^3 der benzolischen HCN -Lösung hinzugefügt wurde. Nach kurzem kräftigem Umschütteln ballt sich das Silbercyanid leicht zusammen und kann ohne Schwierigkeit abfiltriert werden. In einem abgemessenen Teile des Filtrats wird sodann die unverbrauchte Silbermenge mit $\frac{1}{10}$ norm. $KCNS$ zurücktitriert. Mit Hilfe dieser Zahlen und der ebenfalls bestimmten Dichte der Benzol- HCN -Lösung berechnet man leicht die Konzentration der Stammlösung nach Gewichtsprozenten. Die Herstellung der verdünnten Lösungen geschah durch Zusatz gewogener Mengen Stammlösung zu gewogenen Mengen Benzol. Die Dichte-

¹⁾ BREDIG und SHIRADO, Z. Elektrochem. **33**, 209. 1927.

bestimmung erfolgte bei 20° in OSTWALD-SPRENGELschen Pyknometern.

Die nachfolgende Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der gemessenen Werte. Die Konzentrationen sind in Molenbrüchen angegeben. d bedeutet die Dichte, ε die gemessene DK und $P_{1/2}$ die aus diesen Werten nach der Formel

$$P_{1/2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 c_1 + M_2 c_2}{d}$$

berechnete Polarisations. Die in der Tabelle angegebenen Werte setzen sich aus drei Messreihen zusammen.

Tabelle 3.

Molenbruch <i>HCN</i>	Molenbruch <i>C₆H₆</i>	<i>d</i>	ε	$P_{1/2}$
0	1.0000	0.8766	2.262	26.36
0.00146	0.9985	0.8765	2.276	26.55
0.00333	0.9967	0.8764	2.293	26.77
0.00323	0.9967	0.8764	2.294	26.79
0.00417	0.9958	0.8764	2.304	26.91
0.00549	0.9945	0.8763	2.313	27.03
0.00564	0.9944	0.8763	2.315	27.05
0.00723	0.9928	0.8762	2.331	27.26
0.00791	0.9921	0.8761	2.337	27.33
0.00806	0.9919	0.8761	2.337 ₅	27.34
0.0120	0.9880	0.8758	2.383	27.90

Aus den vorstehenden Daten berechnet man den Wert P_2 , d. h. den Wert der Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes für die Konzentration 1 nach folgender Formel:

$$P_{1/2} = P_1 c_1 + P_2 c_2$$

$$P_2 = \frac{P_{1/2} - P_1 c_1}{c_2} = 154 \text{ cm}^3$$

In der nächstfolgenden Tabelle 4 sind noch eine Anzahl Messungen an konzentrierteren Lösungen zusammengestellt. Sie wurden unternommen, um einigen Aufschluss über die Assoziationsverhältnisse zu erhalten, doch konnten die Messungen leider nicht zu höheren Konzentrationen als $c=0.12$ fortgesetzt werden, da das Ende des Kondensatormessbereiches erreicht war, und Umbauten mehr Zeit in Anspruch genommen hätten, als dem Verfasser zur Ausführung der Messungen zur Verfügung stand. Die gleichzeitig in der Tabelle mit angegebenen P_2 -Werte für die verschiedenen Konzentrationen zeigen

Tabelle 4.

Molenbruch <i>HCN</i>	Molenbruch <i>C₆H₆</i>	<i>d</i>	ϵ	$P_{1/2}$	P_2
0	1.0000	0.8774	2.262	26.39	—
0.0247	0.9753	0.8757	2.494	29.20	140
0.0506	0.9494	0.8742	2.802	32.40	145
0.0688	0.9312	0.8724	3.070	34.89	150
0.0938	0.9062	0.8708	3.410	37.49	145
0.0939	0.9061	0.8704	3.416	37.55	145
0.1219	0.8781	0.8682	4.000	41.36	140

nicht sehr grosse Abweichungen von dem oben angegebenen Wert $P_2 = 154 \text{ cm}^3$, doch lässt der Gang der Werte und besonders die bei Fig. 4 erkennbare, dass eine leichte Abnahme und damit eine einsetzende Assoziation tatsächlich schon zu verzeichnen ist.

Die Kondensatoreichung erfolgte in diesem Falle mit den DRUDSchen Benzol-Acetongemischen¹⁾.

Dass die Cyanwasserstoffsäure tatsächlich recht beträchtlich assoziiert sein muss, ergibt sich neben anderen Gründen (wie z. B.

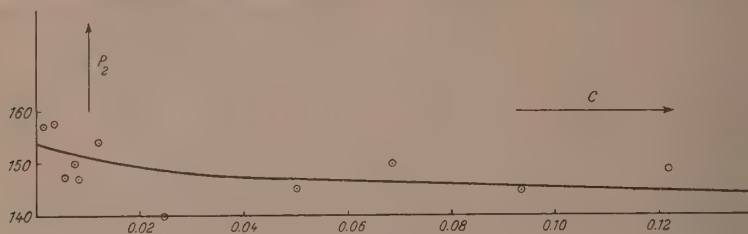


Fig. 4.

aus der Tatsache, dass die *HCN* flüssig ist, während das Dicyan m. n. nahezu dem doppelten Molekulargewicht noch gasförmig ist, fern aus ihrer Ähnlichkeit mit dem Wasser) aus dem Vergleich der Polarisation P_2 , berechnet nach obiger Methode, mit der Polarisation P_1 , die aus der DK, der Dichte und dem Molekulargewicht der flüssigen Blausäure erhalten wird: $P_2 = 154 \text{ cm}^3$, $P_1 = 38.4 \text{ cm}^3$, d. h., die aus unendlicher Verdünnung berechnete Polarisation ist nahezu viermal so gross, als die aus dem flüssigen Zustand berechnete. Der nach der Formel

$$\alpha = \frac{P_2 - P_1}{P_2} = 0.75$$

¹⁾ DRUDE, Z. physikal. Chem. **23**, 267. 1897.

berechnete Koeffizient α , der ein Mass für die Assoziation darstellt, ergibt bemerkenswerterweise nahezu den gleichen Wert, wie der nach dem gleichen Verfahren berechnete Wert für Wasser: $\alpha = 0.73$ ($P_2 = 62 \text{ cm}^3$, $P_{fl} = 17.4 \text{ cm}^3$). Es scheint also auch in diesem Sinne die Cyanwasserstoffsäure ein Analogon des Wassers zu sein.

Zur Berechnung des elektrischen Moments muss von dem oben angegebenen Wert für die Gesamtpolarisation noch der Wert für die Atom- und Elektronenpolarisation abgezogen werden. Nach dem Vorschlag von L. EBERT¹⁾ erhält man die Summe dieser Werte aus der Dichte und der DK der festen Substanz, berechnet nach der CLAUSIUS-MOSSOTTISCHEN Gleichung. Im festen Zustand fällt der Anteil der Orientierungspolarisation aus, da eine Einstellung der molekularen Dipole hier nicht in Frage kommt. Der so erhaltene Wert sollte gleich der aus den optischen Daten nach der LORENZ-LORENZSCHEN Gleichung berechneten Elektronenpolarisation sein. Tatsächlich ist er aber in den meisten Fällen doch grösser, ein Zeichen dafür, dass die aus den elektrischen Daten berechnete Polarisation eine Summe ist, in der der erste Summand ein Mass für die Elektronenpolarisation, der zweite Summand ein Mass für die Atompolarisation ist.

Die DK und die Dichte der festen Blausäure wurden im vorliegenden Falle neu bestimmt, da die schon ziemlich alten Angaben von SCHLUNDT nicht ganz zuverlässig sind.

Die Bestimmung der DK erfolgte in einem Kondensator, der dem oben wiedergegebenen Flüssigkeitskondensator sehr ähnlich, nur kleiner war. Die Genauigkeit der Messung wird damit natürlich bedeutend herabgesetzt, war jedoch für den vorliegenden Zweck noch völlig ausreichend. Die nach der oben beschriebenen Methode erhaltene flüssige Blausäure wurde unter nochmaliger Trocknung in zwei P_2O_5 -Röhren direkt in den Kondensator destilliert und dort in einer Kältemischung bei etwa -15° erst verflüssigt, und dann in einer Äther-Kohlensäuremischung bei -40° zum Erstarren gebracht. Durch mehrfaches partielles Auftauen und Wiederfrieren wurde die Bildung von Hohlräumen soweit wie möglich vermieden, und durch mehrfache Messung die Konstanz des erhaltenen Wertes sichergestellt.

Die Bestimmung der Dichte der festen Cyanwasserstoffsäure erfolgte mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit

¹⁾ L. EBERT, Z. physikal. Chem. 113, 1. 1924.

in einem Pyknometerfläschchen der in der Fig. 5 gezeichneten Form. Die flüssige Cyanwasserstoffsäure wurde bei möglichst tiefer Temperatur in das Fläschchen gebracht und dort unter den gleichen Vorichtsmassregeln wie oben bei -40° zum Erstarren gebracht. Sodann wurde an den am Halse des Pyknometers angebrachten Marken der

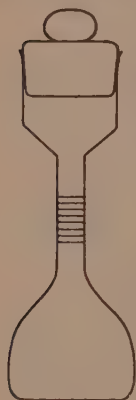


Fig. 5.

Stand der festen Blausäure abgelesen. Durch mehrfaches Wiederauftauen und Wiederfrierenlassen wurde mehrere nahe beieinanderliegende Werte erhalten, aus denen das Mittel genommen wurde. Später wurde das Pyknometer bis zu dieser Marke mit Wasser geeicht. Die dielektrische Messung ergab folgendes Resultat: $\epsilon = 3.4 \pm 2$ ($t = -40^\circ$). Die Dichtemessung ergab den Wert $d_{-40^\circ} = 0.925 \pm 5$.

Aus diesen Daten und dem Molekulargewicht M erhält man nach der Gleichung

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = P = 13.0 \text{ cm}^3$$

die Polarisation der festen Cyanwasserstoffsäure. Aus dem Brechungskoeffizienten berechnet man nach Extrapolation ins langwellige Ultrarot die Molekularefraktion = Elektronenpolarisation zu $P_E = 6.40$. Nahezu der gleiche Anteil entfällt also auf die Atompolarisation.

Die folgende Tabelle 5 gibt eine Zusammenstellung der für die Berechnung des elektrischen Moments notwendigen Werte. Dieses selbst ist nach der bekannten DEBYESchen Formel

$$\mu = \sqrt{\frac{P_0 \cdot 9KT}{4\pi N}}$$

für die Temperatur $t = 20^\circ \text{C}$ berechnet worden.

Tabelle 5.

P_2	P_A	P_E	P_0	$\mu \cdot 10^{18}$
154	6.60	6.40	141	2.59

Im Anschluss an obige Blausäuremessungen wurden sodann die Momente einiger organischer Nitrile bestimmt. Die Daten sind in den folgenden Tabellen enthalten. Die Bezeichnungen sind die gleichen wie bei den HCN -Messungen.

Acetonitril (CH_3CN).

Die Tabelle 6 setzt sich aus drei Messreihen zusammen, zu denen Acetonitril verschiedener Herkunft verwendet wurde. In allen Fällen wurde das Acetonitril mehrfach über P_2O_5 abdestilliert. Der konstant zwischen 81.4 bis 81.8° C siedende Anteil wurde zur Messung verwendet. Die Dichtemessungen wurden hier wie auch bei den folgenden Messungen in OSTWALD-SPRENGEL'Schen Pyknometern ausgeführt. Die Messtemperatur betrug 20° C.

Tabelle 6.

Molenbruch C_2H_3CN	Molenbruch C_6H_6	d	ϵ	$P_{1/2}$
0	1.0000	0.8771	2.262	26.37
0.00207	0.9979	0.8771	2.291	26.75
0.00213	0.9978	0.8770	2.294	26.80
0.00435	0.9956	0.8770	2.322	27.17
0.00607	0.9939	0.8769	2.350	27.55
0.00673	0.9933	0.8769	2.357	27.65
0.00829	0.9917	0.8769	2.381	27.96

P_2 extrapol. = 215 cm³

Propionitril (C_2H_5CN).

Das Propionitril wurde über P_2O_5 getrocknet und mehrfach über P_2O_5 abdestilliert. Der zwischen 96.7° bis 96.9° C siedende Anteil wurde zur Messung verwendet. Die Tabelle 7 setzt sich aus zwei Messreihen zusammen.

Tabelle 7.

Molenbruch C_2H_5CN	Molenbruch C_6H_6	d	ϵ	$P_{1/2}$
0	1.0000	0.8771	2.262	26.37
0.00147	0.9985	0.8770	2.282	26.64
0.00176	0.9982	0.8769	2.289	26.75
0.00362	0.9963	0.8768	2.318	27.15
0.00420	0.9958	0.8768	2.329	27.29
0.00525	0.9948	0.8767	2.346	27.54
0.00626	0.9937	0.8767	2.361	27.73
0.00683	0.9932	0.8766	2.371	27.87
0.00895	0.0011	0.8765	2.405	28.33

P_2 extrapol. = 249 cm³

Butyronitril (C_3H_7CN).

Das Butyronitril wurde durch Destillation über P_2O_5 im Vakuum gereinigt.

Tabelle 8.

Molenbruch C_3H_7CN	Molenbruch C_6H_6	d	ε	$P_{1/2}$
0	1.0000	0.8774	2.262	26.35
0.00075	0.9993	0.8773	2.271	26.49
0.00144	0.9986	0.8772	2.286	26.71
0.00169	0.9983	0.8772	2.291	26.77
0.00218	0.9978	0.8772	2.300	26.89
0.00319	0.9968	0.8771	2.316	27.13
0.00421	0.9958	0.8770	2.338	27.45

 P_2 extrapol = 273 cm³.**Benzonitril (C_6H_5CN).**

Das Benzonitril wurde über P_2O_5 getrocknet und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Die Tabelle 9 setzt sich aus zwei Messreihen zusammen.

Tabelle 9.

Molenbruch C_6H_5CN	Molenbruch C_6H_6	d	ε	$P_{1/2}$
0	1.0000	0.8771	2.262	26.37
0.00106	0.9989	0.8773	2.284	26.70
0.00246	0.9975	0.8775	2.317	27.16
0.00377	0.9962	0.8777	2.344	27.56
0.00400	0.9960	0.8777	2.350	27.65
0.00514	0.9949	0.8778	2.376	28.02
0.00549	0.9945	0.8779	2.383	28.12

 P_2 extrapol. = 340 cm³.

Bei der Berechnung der Momente obiger Nitrile wurde von einer Berücksichtigung der Atompolarisation abgesehen, d. h. es wurde von der Gesamtpolarisation nur der Wert für die Elektronenpolarisation abgezogen. Die in der nachfolgenden Tabelle 10 zusammengestellten

Tabelle 10.

Formel	P_2	P_E	P_0	$\mu \cdot 10^{18}$
HCN	154	6.4	147.6	2.65 ¹⁾
CH_3CN	215	11.0	204.0	3.11
C_2H_5CN	249	15.5	233.5	3.34
C_3H_7CN	273	20.0 ²⁾	253.0	3.46
C_6H_5CN	340	30.0	310.0	3.84

¹⁾ Hier ist das Moment ohne Berücksichtigung der Atompolarisation berechnet.

²⁾ Für die Bestimmung des Brechungsexponenten des Butyronitrils möchte ich Herrn G. S. HARTLEY auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

Resultate sind daher mit einem gewissen Fehler behaftet, der sich jedoch mit zunehmender Molekulargröße wahrscheinlich verringert. Die graphische Darstellung der Resultate findet sich in Fig. 6 zusammen mit den Resultaten für die Cyanwasserstoffsäure.

Die unter P_E angegebenen Werte sind aus den im LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH tabellierten Molekularrefraktionen durch Extra-

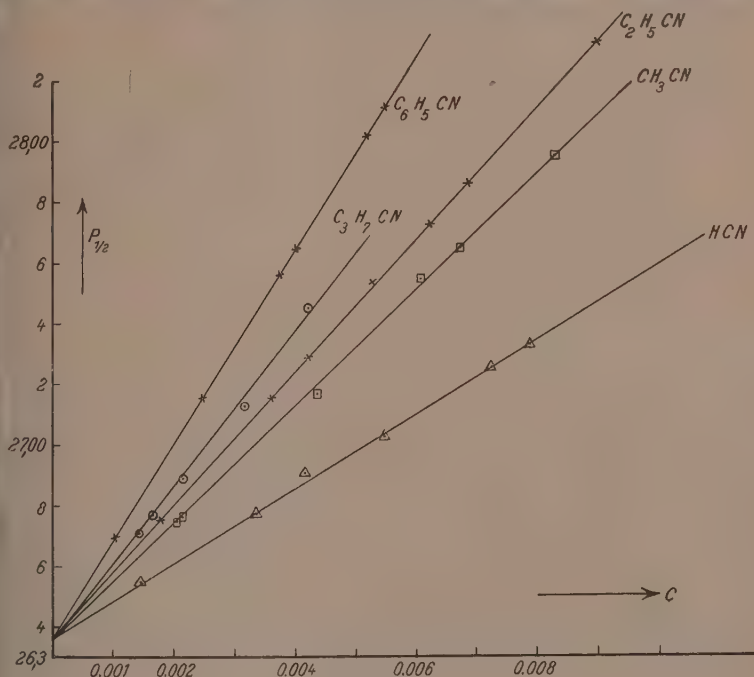


Fig. 6.

olation ins langwellige Ultrarot erhalten worden. Die in Tabelle 10 zusammengestellten Ergebnisse sind in verschiedener Hinsicht interessant. Zunächst muss hervorgehoben werden, dass das Moment der Cyanwasserstoffsäure keineswegs abnorm hoch ist. Noch immer findet man in der Literatur den Schluss von einer hohen DK auf ein hohes Dipolmoment¹⁾. Dieser Schluss ist natürlich irrig, denn wie die Interpretation der CLAUSIUS-MOSSOTTischen Gleichung zeigt, ist die DK

¹⁾ Vgl. z. B. die Blütenlese bei Wo. OSTWALD, Kolloid-Ztschr. 45, 73. 1928.

zwar proportional der Polarisation und damit dem Grad der Unsymmetrie der Ladungsverteilung. Sie ist aber weiterhin auch umgekehrt proportional dem Molekularvolumen. Man kann diese Regelmässigkeit geradezu zum Aufsuchen von Stoffen mit hoher DK verwenden. Ein Stoff wird eine um so grössere DK aufweisen, je grösser der Grad der Unsymmetrie der Ladungsverteilung und je kleiner sein Molekularvolumen ist. An Beispielen seien hier nur genannt:

Tabelle 11.

Verbindung	DK	$\mu \cdot 10^{18}$	$\frac{m}{d}$
Cyanwasserstoff .	116	2.65	39.4
Wasser	81	1.87	18.0
Fluorwasserstoff .	83	—	20
Formamid	etwa 84	—	40
Acetamid	59	—	51
Ameisensäure . . .	58	—	38
Nitromethan	59	3.05	54
Acetonitril	39	3.11	52.5
Methylalkohol . .	35	1.65	40

Alle diese Stoffe mit hoher DK haben, wie man sieht, ein verhältnismässig sehr kleines Molekularvolumen. Auch die oben behandelten Nitrile¹⁾ sind ein Beispiel dafür. Mit zunehmendem Molekularvolumen nimmt die DK ab, trotzdem das Moment sogar noch zunimmt. Man erkennt daran, dass der Einfluss des Molekularvolumens auf die DK eines Stoffes meistens bedeutend grösser ist, als man gemeinhin anzunehmen gewohnt ist. Ja man könnte sogar geneigt sein, eine Tabelle, wie die obige, zur Kalkulation von Dipolmomenten zu verwenden. Dies ist jedoch leider nicht möglich, noch ein weiterer Faktor, der Assoziationsgrad des Stoffes, muss ausser acht gelassen werden darf; und über diesen sind unsere Kenntnisse zur Zeit noch sehr gering.

¹⁾

Formel	DK	$\mu \cdot 10^{18}$	$\frac{m}{d}$
HCN	116	2.65	39.4
CH ₃ CN	39	3.11	52.5
C ₂ H ₅ CN	28	3.34	70.5
C ₃ H ₇ CN	—	3.46	87.5
C ₆ H ₅ CN	26	3.84	102.6

Interessant ist ferner, dass im Falle der Nitrile offenbar ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Molekularvolumen und dem Moment besteht, und zwar derart, dass das Dipolmoment der Anfangsglieder der Reihe nahezu proportional dem Molekularvolumen zunimmt. Die folgende Tabelle 12 möge dies näher erläutern.

Tabelle 12.

Formel	$\mu \cdot 10^{18}$	P_0	$\frac{m}{d}$	$P_0 \cdot \frac{d}{m}$	Dipollänge
<i>H</i> CN	2.65	147.6	39.4	3.75	$0.56 \cdot 10^{-8}$
<i>CH</i> ₃ CN	3.11	204.0	52.5	3.87	$0.65 \cdot 10^{-8}$
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅ CN	3.34	233.5	70.5	3.32	$0.70 \cdot 10^{-8}$
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₇ CN	3.46	253.0	87.5	2.90	$0.73 \cdot 10^{-8}$
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ CN	3.84	310.0	102.6	3.03	$0.80 \cdot 10^{-8}$

In der zweiten Spalte sind die Momente aufgeführt. In der dritten Spalte die Werte der Orientierungspolarisation, wie sie nach Abzug der Elektronenpolarisation von der Gesamtpolarisation erhalten werden. In der vierten Spalte stehen die Molekularvolumina, berechnet aus dem Molekulargewicht und der Dichte der Flüssigkeiten ohne besondere Korrekturen. In der fünften Spalte steht der Quotient aus Orientierungspolarisation und Molekularvolumen. In der sechsten Spalte sind die Dipollängen zusammengestellt, die durch Division des Moments durch den Wert des Elementarquantums erhalten werden. Der in Spalte 5 aufgeführte Koeffizient zeigt in der Tat eine bemerkenswerte Konstanz, wenigstens in seinen Anfangsgliedern; er lässt keinerlei Unterschied zwischen der Blausäure und dem Acetonitril bzw. dem Propionitril erkennen. Freilich ist nicht zu verkennen, dass sich diese Proportionalität nur auf die Anfangsglieder der Reihe erstreckt. Schon das Propionitril zeigt eine Abnahme des Koeffizienten und beim Butyronitril vollends sinkt er schon unter drei, um beim Benzonitril wieder einen leichten Anstieg zu zeigen. Diese Änderungen scheinen systematischer Natur zu sein und liegen ausserhalb der Messfehler. Ein interessantes Ergebnis erhält man, wenn man die Differenzen zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Momenten bildet. Diese Differenzen sind: 0.46, 0.23 und 0.12, d. h. die Differenzen verhalten sich wie 4:2:1 und man kann die Momente dieser Reihe darstellen durch eine Exponentialreihe der Form:

$$\mu C_n H_{2n+1} CN = a + b + \frac{b}{2} + \frac{b}{2^2} + \frac{b}{2^3} + \cdots + \frac{b}{2^{n-1}}.$$

Hier sind a und b individuelle Faktoren, und zwar bedeutet a das Dipolmoment des Anfangsgliedes der Reihe und b die durch den Eintritt der ersten CH_2 -Gruppe bewirkte Zunahme des Moments, d. h. b ist gleich der Differenz zwischen dem ersten und dem zweiten Gliede. Die Reihe konvergiert bei etwa C_5 bis C_6 und man berechnet für den Grenzwert des Moments daraus $\mu = 3.56 \cdot 10^{-18}$. Von $C_6H_{13}Cl$ an sollte also das Moment konstant bleiben. Wie aber die Tabelle 12 zeigt, beträgt das Moment des Benzonitrils $\mu = 3.84 \cdot 10^{-18}$. Diese Abweichung deutet offenbar auf den besonderen elektrischen Charakter des Benzolrings hin, der einen unmittelbaren Vergleich mit den aliphatischen Ketten nicht gestattet. Wir werden weiter unten bei der vergleichsweisen Behandlung der Alkoholreihe hierauf noch zurückkommen.

Die im vorstehenden geschilderten Zusammenhänge lassen sich dahin deuten, dass bei der Gruppe der Nitrile, als deren Anfangsglied die Cyanwasserstoffsäure gerechnet ist, der Dipol sich verhältnismässig weitgehend über die ganze Molekel erstreckt, und erst bei den längeren Ketten findet mehr und mehr eine einseitige Orientierung in der Molekel statt.

Sieht man sich in anderen homologen Reihen nach einer ähnlichen Regelmässigkeit um, so findet sich diese z. B. in der Reihe der Halogenverbindungen. Die folgende Tabelle 13 möge dies erläutern.

Tabelle 13.

Formel	$\mu \cdot 10^{18}$
HCl	1.034
CH_3Cl	1.89
C_2H_5Cl	2.05
C_3H_7Cl	2.11
C_4H_9Cl	2.16

Leider ist in dieser Tabelle nur das Moment der Chlorwasserstoffsäure mit ausreichender Genauigkeit bekannt. Die aliphatischen Chloride sind nicht direkt für diesen Zweck gemessen, sondern von CR. HÖJENDAHL in seiner Arbeit „Studies of Dipolemoment“¹⁾ nach den DK-Messungen von POHRT²⁾ an den Dämpfen der genannten Substanzen berechnet worden. Wo ein Vergleich der so berechneten Momente mit direkt gemessenen Momenten möglich ist, findet man,

1) Kopenhagen 1928.

2) G. POHRT, Ann. Phys. 42, 569. 1913.

dass die berechneten Werte im allgemeinen etwas zu hoch liegen, und so ist auch in der obigen Reihe der Sprung vom HCl zum CH_3Cl zweifellos zu gross; doch haben die Berechnungen einen gewissen relativen Wert insofern, als sie ebenfalls ein allmähliches Konvergieren der Reihe in den höheren Gliedern erkennen lassen. Wie weit eine gleiche Gesetzmässigkeit wie die oben geschilderte auch hier gilt, lässt sich ohne genaue experimentelle Daten nicht entscheiden. Die gleiche Regelmässigkeit wie bei den Cyaniden und den Chloriden findet sich auch bei den nach POHRT berechneten Bromiden und Jodiden. Die CN -Gruppe erscheint also auch hier als ein Analogon der Halogene.

Man wird nun einwenden können, dass die Reihe der Alkohole, beginnend mit dem Wasser, keineswegs diese Regelmässigkeit zeigt. Dies mag die folgende Tabelle 14 erläutern, die ich dem Buche von H. Ulich¹⁾ entnehme.

Tabelle 14.

Formel	$\mu \cdot 10^{18}$
H_2O	1.87
CH_3OH	1.64
C_2H_5OH	1.64
C_3H_7OH	1.66
C_4H_9OH	1.65
C_6H_5OH ²⁾	1.75

Diese Reihe zeigt ein von dem oben geschilderten völlig abweichendes Verhalten. Wasser und Phenol haben ein höheres Moment als die Alkohole, und das Moment der Alkohole bleibt praktisch konstant, unabhängig von der Länge der aliphatischen Kette.

Der Grund für diesen auffälligen Unterschied, d. h. der einseitigen Orientierung des Dipols in der OH -Gruppe der Alkohole, dürfte in der im Vergleich zur CN -Gruppe bedeutend stärkeren Deformation der OH -Gruppe zu suchen sein. Das im Verhältnis zu den Alkoholen erhöhte Moment kann man vielleicht folgendermassen erklären: Die OH -Gruppe, deren Moment in den Alkoholen allein massgebend ist, weist infolge der Kleinheit der sie bildenden Atome eine ausserordentlich starke Konzentration der Ladung, besonders im Wasserstoff, auf. Der Erfolg ist, dass erstens eine sehr starke Deformation eintritt mit dem Effekt, dass das Dipolmoment verhältnismässig klein bleibt, da

1) H. Ulich, Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen, S. 48.

2) SMYTH und MORGAN, J. Amer. Chem. Soc. 49, 1030. 1927.

die Dipollänge durch die starken Anziehungskräfte zwischen den Atomen sehr verkürzt ist; und zweitens, dass die sehr schwachen Kräfte der aliphatischen Kette nicht imstande sind, hieran viel zu ändern. Erst das Hinzutreten des zweiten Wasserstoffatoms im Wasser bewirkt infolge der Beanspruchung der negativen Ladung des Sauerstoffatoms nunmehr nach zwei Seiten hin eine Verminderung des auf jedes Wasserstoffatom entfallenden Anteils und damit eine Verminderung der Deformation, d. h. eine Vergrößerung der Dipollänge. Dies kommt in dem im Vergleich zu den Alkoholen erhöhten Moment des Wassers zum Ausdruck. Die gleiche Wirkung wie das zweite Wasserstoffatom im Wasser hat die Phenylgruppe, wie in dem gegenüber den Alkoholen erhöhten Moment des Phenols zum Ausdruck kommt. Die Verminderung der Deformation bewirkt eine Auflockerung des ganzen Systems, die zu der Möglichkeit der Abdissoziation eines H -Ions führt. Die saure Natur des Phenols findet also auch auf dem Gebiet der Dipolmomente ihre Erklärung und Bestätigung. Und hiermit kommen wir nochmals auf die auf S. 385 angedeutete Unregelmässigkeit im Verhalten des Benzonitrils zurück. Dort war aus Analogiebetrachtungen der Schluss gezogen worden, dass das experimentell gefundene Moment des Benzonitrils augenscheinlich höher liegt, als der Grenzwert des Moments der Nitrilreihe. Dies findet nun damit seine Erklärung, dass der elektrisch stärker ausgeprägte Charakter der Phenylgruppe eine Verminderung der Deformation und damit eine Vergrößerung der Dipollänge bewirkt. Ähnlich wie bei den Alkoholen liegen die Verhältnisse bei den Aminen¹⁾. Auch hier finden wir wiederum, dass (nach HOJENDAHL, vgl. oben) das Ammoniak ein höheres Moment hat als die primären Amine, und dass das Moment bei diesen nahezu konstant bleibt. Auch hier dürfte die stark deformierte NH_2 -Gruppe, an der die aliphatische Kette wiederum nicht viel zu ändern vermag, für die einseitige Orientierung des Dipols in der Molekel verantwortlich zu machen sein.

Zusammenfassend kann also gesagt werden: in der Reihe der Nitrile und der Halogenderivate ist der Dipol mehr oder weniger über die ganze Molekel verteilt (wenigstens in den Anfangsgliedern). Die Deformation ist verhältnismässig geringer als bei den Alkoholen und

¹⁾ Auch die von K. L. WOLF (Z. physikal. Chem. (B) 2, 39, 1929) untersuchten Ketone gehören in diese Gruppe, doch liegen die Verhältnisse hier etwas komplizierter, da wir es mit verzweigten Ketten zu tun haben.

bei den Aminen. Bei diesen hingegen ist der Dipol im wesentlichen in der stark deformierten OH -Gruppe und NH_2 -Gruppe lokalisiert und die Länge der aliphatischen Kette hat daher keinen Einfluss auf das Moment¹⁾.

Es ist reizvoll, die hier aufgezeigte Regelmässigkeit auch in dem optischen Verhalten der in Rede stehenden Verbindungen zu verfolgen. Auf den vorhergehenden Seiten war die Behauptung aufgestellt, dass die Deformation der OH -Gruppe in Wasser geringer sei als in den Alkoholen, und dass andererseits die Deformation der CN -Gruppe mit zunehmendem Molekularvolumen abnehme. In den folgenden Tabellen sind die Molekularrefraktionen für die OH -Gruppe und für die CN -Gruppe aus den entsprechenden Verbindungen berechnet worden. Nach FAJANS²⁾ ist jede Abweichung von dem additiven Verhalten der Molekularrefraktionen als ein Zeichen von Deformation anzusehen. Wäre keinerlei Änderung in der Struktur der in Frage stehenden Gruppen vorhanden, so müssten die aus den verschiedenen Verbindungen berechneten Gruppenrefraktionswerte zu der gleichen Grösse führen. Wie die folgenden Tabellen 15 und 16 zeigen, ist dies jedoch keineswegs der Fall.

Tabelle 15.

OH in	Gruppen- refraktion
HOH	2.77
CH_3OH	2.41
C_2H_5OH	2.44
C_3H_7OH	2.57
C_6H_5OH	2.74

Tabelle 16.

CN in	Gruppen- refraktion
HCN	5.37
CH_3CN	5.40
C_2H_5CN	5.44
C_3H_7CN	5.47
C_6H_5CN	6.35

Die vorstehenden Tabellen lassen folgendes erkennen: Im Wasser hat die OH -Gruppe eine höhere Gruppenrefraktion als in den aliphatischen Alkoholen, in der Reihe der Cyanide dagegen steigt die Gruppenrefraktion mit zunehmender Molekulargrösse an bis zum Benzonitril. Dieser Gang der Zahlen ist völlig analog den bei den

¹⁾ Diese Überlegungen dürften auch in einem gewissen Zusammenhang mit der Frage nach der Solvationswirkung des betreffenden Lösungsmittels auf Ionen stehen. Ich verweise auf die Diskussion dieser Frage bei H. ULICH (loc. cit., S. 48). Doch braucht ein direkter Parallelismus mit den hier aufgezeigten Verhältnissen nicht zu bestehen, da die Fragestellungen nicht ganz die gleichen sind. ²⁾ Vgl. z. B. K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik 23, 1, 1924.

Dipolmomenten erläuterten Erscheinungen. nur mit der Ausnahme, dass die Gruppenrefractionen in der Alkoholreihe langsam ansteigen, während die Dipolmomente praktisch konstant bleiben. Es verdient ferner hervorgehoben zu werden, dass wie oben bei den Dipolmomenten so auch hier bei den Gruppenrefractionen die Phenylgruppe ein abweichendes Verhalten zeigt, dass also auch in optischer Hinsicht die Phenylgruppe ihren besonderen Charakter nicht verleugnet.

Kehren wir nun aber wieder zu der Cyanwasserstoffsäure im besonderen zurück, so kann man aus dem ganzen vorstehend geschilderten Zusammenhängen den Schluss ziehen, dass die Cyanwasserstoffsäure sich ihrem ganzen dielektrischen Verhalten nach durchaus in die Reihe der Nitrile einordnet, ja dass sie geradezu als der Prototyp dieser Reihe aufzufassen ist. Schon BRÜHL¹⁾ hat in seinen Untersuchungen über die Spektrochemie des Stickstoffs auf die bemerkenswerte Tatsache hingewiesen, dass der Cyanwasserstoff sich völlig wie ein Nitril verhält, und dass die Differenz der Molekularrefractionen zwischen je zwei benachbarten Homologen, d. h. also die Molrefraktion für die CH_2 -Gruppe, praktisch konstant ist, und dass der Übergang von HCN zu CH_3CN keinerlei Unterschied zeigt gegenüber einem Übergang z. B. von CH_3CN zu C_2H_5CN . Er zieht aus dieser Tatsache den Schluss, dass die Cyanwasserstoffsäure die gleiche Bindungsform aufweist wie die Nitrile, dass sie also nach folgender Formel



konstituiert ist²⁾. Es mag nicht ungerechtfertigt erscheinen, aus der Konstanz des oben mitgeteilten Quotienten aus Polarisierung und Molekularvolumen, wenigstens für die Anfangsglieder der Reihe, sowie aus der Möglichkeit, aus den beiden Anfangsgliedern die Momente der ganzen Reihe berechnen zu können, den Schluss zu ziehen, dass der Blausäure tatsächlich die Nitrilformel zuzuschreiben ist. Freilich ist dabei zu berücksichtigen, dass dies Resultat an einer Blausäure in sehr stark verdünnter Lösung gewonnen ist. Er schliesst

¹⁾ BRÜHL, Z. physikal. Chem. **24**, 512. 1895. Vgl. ferner auch MEYER-HOPFF, Berl. Ber. **54**, 1709. 1921. ²⁾ COSTA, Gazz. chim. Ital. (1) **22**, 104. 1892 hat die Molrefraktion für das Propionnitril bestimmt. Berechnet man für das Nitril und das Isonitril die Gruppenrefraktion für die CN -Gruppe, so erhält man aus der Nitrilform den Wert 5.43, aus der Isonitrilform den Wert 6.17, während (vgl. S. 389) für HCN der Wert 5.37 berechnet wird. Auch dies legt die grössere Wahrscheinlichkeit der Nitrilkonstitution der Cyanwasserstoffsäure nahe. Ähnliche Betrachtungen siehe bei MEYER-HOPFF, loc. cit.

daher für die flüssige Blausäure noch immer nicht die Existenz zweier Isomerer, der Nitril- und der Isonitrilform, aus¹⁾). Jedenfalls aber gewinnt durch diese Momentmessungen die Nitrilformel aufs neue an Wahrscheinlichkeit.

Zum Schluss sei noch kurz auf die Frage nach den Absolutwerten der Nitrilmomente eingegangen. Für Blausäure, Butyro- und Benzonitril waren bisher in der Literatur noch keinerlei Daten vorhanden, die einen Vergleich erlauben. Für Acetonitril und Propionitril dagegen finden wir eine Angabe in der oben bereits zitierten Arbeit von HOJENDAHL (loc. cit.). Auch diese Werte sind nicht direkt gemessen worden, sondern von HOJENDAHL nach den Messungen von POHRT (loc. cit.) der DK der dampfförmigen Produkte berechnet worden. Die so berechneten Werte sind für das Acetonitril $\mu = 3.94 \cdot 10^{-18}$ und für das Propionitril $\mu = 4.05 \cdot 10^{-18}$. Diese Werte sind zwar grössenordnungsmässig übereinstimmend mit den hier mitgeteilten Werten, liegen absolut genommen aber etwas zu hoch. Wie schon auf S. 387 bemerkt, scheinen die ganzen nach POHRT berechneten Werte um einen gewissen Faktor zu hoch zu sein, wenigstens wo ein Vergleich mit tatsächlich gemessenen Momenten möglich ist. Die Methode der DK-Messung an Dämpfen (nicht die der Temperaturabhängigkeit der Polarisierung) scheint daher nicht zu ganz einwandfreien Resultaten zu führen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine verbesserte Resonanzmethode zur Bestimmung von DK mit einer Genauigkeit von etwa 10^{-10} beschrieben, die durch Verwendung eines piezoelektrischen Quarzkristalls als Frequenzstabilisator charakterisiert ist.

2. Es werden die Resultate der Messungen des elektrischen Moments der Cyanwasserstoffsäure, Acetonitril, Propionitril, Butyro-

¹⁾ H. USHERWOOD, J. Chem. Soc. London **121**, 1604. 1922 kommt auf Grund reaktionskinetischer Messungen zu dem Schluss, dass im Dampf der *HCN* (der den hier verwendeten Lösungen vergleichbar ist) weniger als $1/10\%$ der Isonitrilform enthalten sein müsse. MEYER-HOPFF (loc. cit.) kommen auf Grund der Tatsache, dass auch sehr vorsichtig fraktionierte Blausäure keinen Unterschied in der Refraktion im flüssigen Zustand zeigen, zu der Überzeugung, dass, wenn überhaupt, dann auch im flüssigen Zustand in der *HCN* nur Bruchteile eines Prozents der Isonitrilform vorhanden sein könnten. Vgl. schliesslich auch die zu dem gleichen Schluss führenden thermochemischen Betrachtungen, z. B. von WEINBERG, Berl. Ber. **53**, 1523. 1920.

nitril und Benzonitril mitgeteilt. Die DK und die Dichte der festen Blausäure sind neu bestimmt worden.

3. Eine vergleichende Betrachtung der Ergebnisse obiger Messungen lässt erkennen, dass in den Nitrilen (wie auch in den anderen aliphatischen Halogenverbindungen) der Dipol sich mehr über die ganze Molekel erstreckt, im Gegensatz zu den Alkoholen und den Aminen, wo der Dipol einseitig in der *OH*- bzw. in der *NH*₂-Gruppe lokalisiert ist. Die Folge ist, dass bei den Nitrilen ein gewisser Zusammenhang zwischen Polarisierung und Molekularvolumen vorhanden ist, bei den Alkoholen dagegen nicht. Bei den Nitrilen erreicht das Moment erst bei $C_6H_{13}CN$ einen Grenzwert.

4. Es wird auf den Parallelismus im optischen und elektrischen Verhalten der *CN*- bzw. der *OH*-Gruppe hingewiesen.

5. Die Momentmessungen legen aufs Neue die Wahrscheinlichkeit der Nitrilbindung der Cyanwasserstoffsäure nahe.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. DONNAN für die in seinem Institut gewährte Gastfreundschaft, sowie für die grosszügige Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der vorliegenden Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

London, University College, Juni 1929.

Über eine Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments.

Von

Otto Werner¹⁾.

(Eingegangen am 24. 6. 29.)

Es wird auf die erstmalig von HÖJENDAHL gemachte Unterscheidung zwischen starren und biegsamen Dipolen hingewiesen. Momentmessungen an biegsamen Dipolen ergeben nur Mittelwerte, da es sich um ein Gleichgewicht mehrerer möglicher Formen handelt. Es wird angenommen, dass eine Veränderung der Temperatur eine Veränderung des Gleichgewichts bewirkt. Es werden Dipolmessungen an Benzonitril als Beispiel eines „starren“ Dipols und an Hydrochinondiäthyläther als Beispiel eines „biegsamen“ Dipols mitgeteilt. Die bei drei Temperaturen (20°, 40° und 60°) durchgeführten Messungen zeigen bei Benzonitril Konstanz des Moments, bei Hydrochinondiäthyläther eine Zunahme des Moments um 16%. Hiermit erscheint der Beweis erbracht, dass in bestimmten Fällen ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Dipolen besteht, das bei Temperaturänderungen eine Verschiebung erleidet. Es wird auf die Bedeutung der Tatsache für das Pentaerythritproblem hingewiesen.

Die Ausgestaltung der Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten, vor allem durch die Arbeiten von DEBYE, hat in den letzten Jahren zu einer sehr reichhaltigen Materialsammlung geführt, die mehr und mehr auch über das Gebiet der reinen physikalischen Chemie hinaus für den organischen Chemiker an Bedeutung gewinnt. Die durch die Bestimmung der Momente erweiterte Kenntnis der Symmetrieeigenschaften der Molekeln erlaubt einen Einblick in Konstitutionsfragen, die bisher nur mit den speziellen Methoden der organischen Chemie zu bewältigen waren.

Freilich haben sich mit dem Anwachsen des Tatsachenmaterials auch eine Anzahl von Unregelmässigkeiten herausgestellt, die zuerst mit den einfacheren Vorstellungen über die Symmetrieverhältnisse der Molekeln nur mit gewissen Schwierigkeiten in Einklang zu bringen waren. Die ersten Beispiele dieser Art waren die von I. W. WILLIAMS²⁾ untersuchten Benzol-para-Substitutionsprodukte mit zwei gleichen Substituenten. Legt man die KEKULEsche Benzolformel zugrunde, so sollten derartige Verbindungen mit zwei gleichen Substituenten in

¹⁾ OTTO WERNER, Fellow of the International Education Board. ²⁾ I. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. 29, 686. 1928.

Parastellung völlig symmetrisch gebaut sein. d. h. ihr Dipolmoment sollte gleich Null sein. Diese Annahme bestätigt sich auch für einfachere Substituenten, z. B. für zwei gleiche Halogenatome in Parastellung. Abweichungen treten erst auf, wenn längere Ketten, insbesondere sauerstoffhaltige Ketten, substituiert werden. WILLIAMS fand, dass derartige Verbindungen ein zum Teil erhebliches Moment aufweisen. Er erklärt diese Tatsache mit der Annahme, dass diese Ketten in der Sauerstoffbindung gewinkelt sind, und dass durch die Rotation des Substituenten um die Einzelbindung am Sauerstoff eine theoretisch unendliche Anzahl von Dissymmetrien denkbar ist. Das experimentell bestimmte Moment ist daher nur als ein Mittelwert aufzufassen und sagt also auch nichts Bestimmtes über die Winkel, unter denen die Substituenten angesetzt sind, aus. Dass die Vorstellung der Winklung an der Sauerstoffbindung prinzipiell fruchtbar ist, ist z. B. von K. L. WOLF¹⁾ gezeigt worden, der in der Lage war, die Momente einfacher disubstituierter sauerstoffhaltiger Benzolderivate unter bestimmten Voraussetzungen für diesen Winkel mit den experimentellen Daten in Einklang zu bringen. Unregelmässigkeiten der oben geschilderten Art sind ferner auch von HÖJENDAHL²⁾ z. B. an para-Nitranisol gefunden worden. Auch HÖJENDAHL, der sich in der genannten Monographie eingehend mit diesen Fragen auseinander setzt, kommt zu dem Schluss, dass eine winklige Struktur bzw. die Rotation der am Sauerstoff substituierten Gruppen um die Einzelbindung für diese Abweichungen verantwortlich zu machen sind. Er kommt zu der fruchtbaren Unterscheidung zwischen starren und biegsamen³⁾ Dipolen. Nur im Falle eines wirklich starren Dipols ist daher ein Rückschluss vom Moment auf die Konstitution der betreffenden Molekel zulässig⁴⁾. Haben wir es dagegen mit einem unstarren, biegsamen Dipol zu tun, so lässt sich nicht ohne weiteres voraussagen, wie die in dem Gleichgewicht sich einstellende Konfiguration tatsächlich sein wird. Der Gleichgewichtszustand lässt vielmehr eine Temperaturabhängigkeit des Moments voraussehen, da wahrscheinlich mit einer Änderung der Temperatur auch eine Änderung der Winkel, unter denen die Substituenten rotieren, stattfindet und damit eine Änderung des Moments. Umgekehrt würde die Feststellung einer Tem-

¹⁾ K. L. WOLF, Z. physikal. Chem. (B) 3, 128. 1929. ²⁾ CR. HÖJENDAHL, Studies of Dipole Moment. Kopenhagen 1928. ³⁾ „Biegsam“ dynamisch aufgefasst.

⁴⁾ Vgl. auch die Diskussion dieser Fragen bei O. WERNER, Z. physikal. Chem. (B) 4, 312. 1929.

peraturabhängigkeit des Moments den Schluss gestatten, dass wir es tatsächlich mit einem Gleichgewicht, d. h. mit einem biegsamen und nicht mit einem starren Dipol zu tun haben. Eine erstmalige Beobachtung dieser Art soll im folgenden mitgeteilt werden.

Als Beispiel eines „starren“ Dipols (in der HÖJENDAHLschen Terminologie) wurde das Benzonitril gewählt, als Beispiel eines „biegsamen“ Dipols der von I. W. WILLIAMS bereits untersuchte Hydrochinondiäthyläther. Es wurden die Momente beider Substanzen bei drei verschiedenen Temperaturen (bei 20°, 40° und 60°) nach der Methode der verdünnten Lösungen in Benzol bestimmt. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante (DK) der Lösungen erfolgte mit der in der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ beschriebenen verbesserten Resonanzmethode. Die Genauigkeit der DK-Messungen betrug 0.2 bis 0.3⁰/₁₀₀. Die Dichten wurden in OSTWALD-SPRENGELschen Pyknometern bestimmt. Es erwies sich, dass die Kapazität des verwendeten Flüssigkeitskondensators sich mit zunehmender Temperatur änderte. Diese Kapazitätsänderung wurde experimentell bestimmt durch Erwärmen des leeren Flüssigkeitskondensators auf 60°. Die Kapazität nahm dabei um 0.3 Skalenteile zu gegenüber der Kapazität bei 20°. 0.1 Skalenteil des Messkondensators konnten noch abgelesen werden. Bei den Messungen bei 60° wurde daher an den abgelesenen Werten eine Korrektur von 0.3 Skalenteilen angebracht und entsprechend bei 40° eine Korrektur von 0.15 Skalenteilen. Die Genauigkeit der bei 20° bestimmten Momente ist mit 3% zu veranschlagen. Bei den höheren Temperaturen ist sie etwas geringer, etwa 5%, doch werden die Unsicherheiten wesentlich herabgesetzt durch Bestimmung je zweier unabhängiger Messreihen bei jeder Temperatur für jede der untersuchten Substanzen. Die Ungenauigkeiten sind daher keinesfalls grösser als 5%, sondern eher noch geringer. Die Eichung des Kondensators erfolgte wie in der vorhergehenden Arbeit beschrieben, mit den Benzol-Alkoholgemischen nach PHILIP²⁾. Für die Temperaturabhängigkeit des Benzols wurden die Messungen von GRAFFUNDER³⁾ zugrunde gelegt. Die PHILIPschen Werte, die von einer etwas anderen DK des Benzols bei 20° ausgehen als die GRAFFUNDERSchen, wurden, um Anschluss an diesen zu gewinnen, auf die GRAFFUNDERSchen Werte korrigiert. Die Eichkurve, die sich aus den vier korrigierten Werten der Anfangslösungen von PHILIP und den beiden Benzol-

¹⁾ O. WERNER, Z. physikal. Chem. (B) 4, 371. 1929. ²⁾ I. C. PHILIP, Z. physikal. Chem. 24, 18. 1897. ³⁾ W. GRAFFUNDER, Ann. Phys. 70, 225. 1923.

werten nach GRAFFUNDER bei 40° und bei 60° zusammensetzte, war vollkommen geradlinig.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Messungen. Jede einzelne Tabelle setzt sich, wie oben bemerkt, aus zwei unabhängigen Messreihen zusammen.

1. Benzonitril.

Das Präparat (Kahlbaum) wurde durch Destillation über P_2O_5 im Vakuum gereinigt. Das verwendete Benzol war bestes thiophenfreies Produkt (B.D.H. analytical reagent); es wurde durch mehrfache Destillation über P_2O_5 und Aufbewahrung über metallischem Natrium gereinigt.

Molenbruch C_6H_5CN	Molenbruch C_6H_6	d^1	ε	$P_{1/2}$
$t = 20^\circ$				
0	1.0000	0.8771	2.276	26.58
0.00170	0.9983	0.8774	2.314	27.11
0.00222	0.9978	0.8774	2.318	27.17
0.00320	0.9968	0.8776	2.342	27.52
0.00328	0.9967	0.8776	2.340	27.50
0.00399	0.9960	0.8777	2.359	27.77
0.00484	0.9952	0.8778	2.373	27.97
0.00512	0.9949	0.8778	2.377	28.03
0.00637	0.9936	0.8780	2.410	28.49
$t = 40^\circ$				
0	1.0000	0.8582	2.239	26.58
0.00170	0.9983	0.8585	2.273	27.10
0.00222	0.9978	0.8586	2.282	27.25
0.00320	0.9968	0.8588	2.302	27.54
0.00328	0.9967	0.8588	2.300	27.51
0.00399	0.9960	0.8589	2.316	27.74
0.00484	0.9952	0.8591	2.329	27.94
0.00512	0.9949	0.8591	2.336	28.04
0.00637	0.9936	0.8593	2.362	28.42
$t = 60^\circ$				
0	1.0000	0.8384	2.198	26.58
0.00170	0.9983	0.8385	2.230	27.09
0.00222	0.9978	0.8386	2.236	27.19
0.00320	0.9968	0.8386	2.254	27.48
0.00328	0.9967	0.8386	2.254	27.48
0.00399	0.9960	0.8387	2.270	27.73
0.00484	0.9952	0.8388	2.286	27.93
0.00512	0.9949	0.8388	2.286	27.99
0.00637	0.9936	0.8389	2.304	28.19

¹⁾ d = Dichte, ε = DK, $P_{1/2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 C_1 + M_2 C_2}{d}$.

Die folgende Tabelle enthält die extrapolierten Gesamtpolarisationen P_2 , die Elektronenpolarisation P_E , die Orientierungs- und Atompolarisation P_{O+A} und die daraus nach der Formel

$$\mu = \sqrt{\frac{9 KT \cdot P_{O+A}}{4 \pi N}}$$

oder nach Einsetzung der Konstanten

$$\mu = 1.273 \cdot 10^{-20} \cdot \sqrt{T \cdot P_{O+A}}$$

berechneten Momente.

t°	P_2	P_E	P_{O+A}	$\mu \cdot 10^{18}$
20	323	30	293	3.74 ¹⁾
40	313	30	283	3.79
60	300	30	270	3.82

Die letzte Spalte lässt erkennen, dass die Momente zwar mit zunehmender Temperatur einen leichten Anstieg zeigen, doch liegt dieser noch völlig innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen. Das Moment des Benzonitrils bleibt also praktisch konstant unabhängig von der Temperatur.

2. Hydrochinondiäthyläther.

Der Hydrochinondiäthyläther wurde nach den Angaben von NIETZKI²⁾ durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol Natrium gelöst in der achtfachen Menge absoluten Alkohols mit 1 Mol Hydrochinon und 2 Mol äthylschwefelsaurem Natrium im Bombenrohr auf 100° erhalten. Nach vorsichtiger Abdestillation des Alkohols wurde der Hydrochinondiäthyläther durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben. Das getrocknete Produkt wurde durch Kristallisation aus absolutem Alkohol gereinigt. Schmp. 71° bis 72°.

Die folgenden Tabellen setzen sich wieder aus zwei unabhängigen Messreihen zusammen, zu denen unabhängig voneinander hergestellte Präparate verwendet wurden.

¹⁾ Dieser Wert liegt um 2.6% niedriger als der in der vorhergehenden Abhandlung angegebene Wert für das Dipolmoment des Benzonitrils. Diese Abweichung ist auf die Verwendung verschieden korrigierter Eichsubstanzen zurückzuführen, liegt jedoch innerhalb der allgemeinen Fehlergrenzen. ²⁾ NIETZKI, Ann. 215, 145.

Molenbruch $C_6H_5O(C_2H_5)_2$	Molenbruch C_6H_6	d	ε	$P_{1/2}$
$t = 20^\circ$				
0	1.0000	0.8774	2.776	26.56
0.00215	0.9979	0.8780	2.291	26.81
0.00303	0.9970	0.8782	2.288	26.81
0.00462	0.9954	0.8786	2.298	26.98
0.00636	0.9936	0.8791	2.305	27.11
0.00685	0.9932	0.8792	2.308	27.16
0.00866	0.9913	0.8797	2.314	27.30
0.01029	0.9897	0.8801	2.319	27.41
0.01066	0.9893	0.8802	2.324	27.49
$t = 40^\circ$				
0	1.0000	0.8582	2.237	26.56
0.00215	0.9979	0.8588	2.248	26.77
0.00303	0.9970	0.8590	2.255	26.85
0.00462	0.9954	0.8595	2.256	26.95
0.00636	0.9936	0.8597	2.270	27.19
0.00685	0.9932	0.8601	2.268	27.19
0.00866	0.9913	0.8606	2.281	27.41
0.01066	0.9893	0.8611	2.287	27.55
$t = 60^\circ$				
0	1.0000	0.8384	2.198	26.59
0.00215	0.9979	0.8391	2.212	26.83
0.00303	0.9970	0.8394	2.212	26.86
0.00464	0.9954	0.8399	2.220	27.01
0.00636	0.9936	0.8405	2.230	27.20
0.00685	0.9932	0.8407	2.231	27.23
0.01066	0.9893	0.8420	2.251	27.62

Aus den vorstehenden Messungen erhält man wie beim Benzonitril die folgende Tabelle:

t°	P_2	P_E	P_{O+A}	$\mu \cdot 10^{18}$
20	112	50	62	1.72
40	122	50	72	1.92
60	124	50	74	2.00

Die Tabelle lässt erkennen, dass die Temperatursteigerung im Falle des Hydrochinondiäthyläthers einen völlig anderen Effekt hat als im Falle des Benzonitrils. Statt mit zunehmender Temperatur abzunehmen, wie es die DEBYESche Theorie fordert, steigt die Polarisation vielmehr an und dementsprechend erhält man für das Moment Zunahmen, die völlig ausserhalb der Fehlergrenzen liegen. Die Zunahme von 20° bis 60° beträgt hier mehr als 16%, während die Fehler maximal 5% nicht überschreiten. Es mag hervorgehoben werden, dass das Moment des Hydrochinondiäthyläthers bei 20° in ausge-

zeichneter Übereinstimmung ist mit dem von I. W. WILLIAMS¹⁾ und I. W. WILLIAMS und WEISSBERGER²⁾ angegebenen Werte $\mu = 1.7 \cdot 10^{-18}$.

Vorbehaltlich weiterer Untersuchungen über diese Frage, die sich auf eine Steigerung der Genauigkeit der Messungen, eine Prüfung aller Fehlerquellen und auf eine Ausdehnung der Messungen auf weitere Substanzen erstrecken sollen, kann man aus den vorstehenden Messungen den Schluss ziehen, dass wir es beim Benzonitril augenscheinlich mit einem Vertreter der Gruppe der starren Dipole (im HÖJENDAHL'schen Sinne), beim Hydrochinondiäthyläther dagegen tatsächlich mit einem Vertreter der Gruppe der „biegsamen“ Dipole oder mit einem Dipolgleichgewicht zu tun haben. In welcher Richtung die Änderung dieses Gleichgewichts stattfinden müsste, lässt sich nicht so ohne weiteres voraussagen. Im vorliegenden Falle ist es eine Zunahme. Es wäre aber auch eben so gut eine Abnahme denkbar gewesen. Ferner muss in Betracht gezogen werden, dass die der Berechnung zugrunde gelegten Polarisationen immer noch einen gewissen Anteil der Atompolarisation enthalten, dessen absoluter Wert, sowie seine Abhängigkeit von der Temperatur heute noch keineswegs exakt in Rechnung gestellt werden können. Schon HÖJENDAHL³⁾ weist darauf hin, dass im Falle der nicht starren Molekeln ein grosser Wert P_A vorauszusehen ist.

Die vorstehenden Resultate sind von besonderem Interesse für die in der letzten Zeit besonders lebhaft diskutierte Frage nach der Konstitution des Pentaerythrits. Bekanntlich war WEISSENBERG⁴⁾ auf Grund röntgenographischer Untersuchungen zu der Überzeugung gekommen, dass dem Pentaerythrit pyramidale und nicht tetraedrische Struktur zuzuschreiben sei. Er sagte daher für den Pentaerythrit ein Dipolmoment voraus, das geradezu als ein Beweis für die pyramidale Struktur dienen sollte. In der Tat fanden L. EBERT und v. HARTEL⁵⁾, sowie L. EBERT, EISENSCHITZ und v. HARTEL⁶⁾ für $C\alpha_4$ substituierte Verbindungen mit sauerstoffhaltigen α -Substituenten, ein zum Teil recht erhebliches Moment (es steigt an mit der Länge der Sauerstoffkette), dagegen für einfachere Verbindungen, wie z. B. $C(CH_2Br)_4$ das Moment Null. Eine direkte Messung des Moments des

¹⁾ I. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 686. 1928.

²⁾ I. W. WILLIAMS und

A. WEISSBERGER, Z. physikal. Chem. (B) **3**, 367. 1929.

³⁾ HÖJENDAHL, loc. cit.

⁴⁾ WEISSENBERG, Berl. Ber. **59**, 1526. 1926. Naturwiss. **15**, 662. 1927. ⁵⁾ L. EBERT und v. HARTEL, Naturwiss. **15**, 669. 1927.

⁶⁾ L. EBERT, EISENSCHITZ und

v. HARTEL, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 94. 1929.

Pentaerythrit gelang ESTERMANN¹⁾ nach der Molekularstrahlenmethode. Es hat nach ESTERMANN etwa den Wert $\mu = 2 \cdot 10^{-18}$.

Sehr ernste Einwände gegen diese Beweisführung sind von W. HÜCKEL gemacht worden²⁾. Nach HÜCKEL sagt die klassische Stereochemie nur die tetraedrische Anordnung der vier CH_2 -Gruppen um das zentrale Kohlenstoffatom im Pentaerythrit voraus, sie kann aber nicht behaupten, dass auch die mit den CH_2 -Gruppen durch die Sauerstoffbrücken verbundenen weiteren Substituenten ebenfalls tetraedrisch angeordnet sein müssen. Es ist doch auffällig, dass nur die sauerstofffreien C_{α_4} -Verbindungen vollständige Zentralsymmetrie, d. h. kein Moment aufweisen. Wie WILLIAMS und HÖJENDAHL für die früher genannten Verbindungen, so kommt auch HÜCKEL für den Pentaerythrit und seine Derivate zu der Überzeugung, dass die CH_2 -Gruppen um das Zentralkohlenstoffatom zwar tetraedrisch angeordnet seien, dass die weiteren durch die Sauerstoffbrücken aber damit verbundenen Substituenten theoretisch unendlich viele Lagen einnehmen können, die sehr wohl zur Ausbildung eines Dipolmoments Veranlassung geben können. Danach haben wir es also auch beim Pentaerythrit mit einem Vertreter der unstarren Dipole zu tun. Mit einer Änderung der Temperatur kann demnach auch hier eine Verschiebung des Gleichgewichts eintreten.

Nimmt man an, dass mit den vorstehenden Messungen ein erster Beweis eines Dipolgleichgewichts, bestehend aus beliebig veränderlichen Dipolen, erbracht ist, dann kann man daraus auch für das Pentaerythritproblem den Schluss ziehen, dass die Konstatierung eines Moments in diesem Falle noch keineswegs ein Beweis für eine pyramidale Struktur zu sein braucht.

Die vorstehende Arbeit ist im Chemical Department des University College London durchgeführt worden. Ich möchte nicht verfehlen Herrn Prof. DONNAN auch an dieser Stelle für die herzliche Gastfreundschaft in seinem Institut und für die grosszügige Bereitstellung von Mitteln meinen Dank auszusprechen.

¹⁾ ESTERMANN, Z. physikal. Chem. (B) 2, 287. 1929.

²⁾ W. HÜCKEL, Z. physikal. Chem. (B) 2, 451. 1929.

Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. V¹⁾.

Über das Gitter der Hydratcellulose.

Von

A. Burgeni und O. Kratky.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.)

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 6. 29.)

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung. — I. Allgemeiner Überblick, S. 402. — II. Herstellung höherer Orientierungen bei Hydratcellulose, S. 404. — III. Röntgenographischer Teil, 1. Bestimmung der statistischen Symmetrie des Kristallaggregats, S. 407. 2. und 3. Bestimmung der Kristallitanordnung und des Translationsgitters, S. 408. a) Röntgenographische Goniometrierung des Präparats, S. 409. b) Bestimmung der Kristallitanordnung und des Translationsgitters in erster Näherung, S. 412. a) Diskussion der Maxima, S. 412. β) Genäherte Bestimmung der Kristallitanordnung, S. 413. γ) Genäherte Bestimmung des Translationsgitters, S. 415. c) Exakte Bestimmung des Gitters und der Kristallitlagen, S. 417. a) Exakte Gitterbestimmung, S. 417. β) Exakte Bestimmung der Kristallitlagen, S. 423. γ) Diskussion der alten quadratischen Form, S. 425. — IV. Zusammenfassung, S. 427. 1. Methode, S. 427. 2. Ergebnisse, S. 429.

Einleitung.

In den folgenden Ausführungen wird der Versuch unternommen, die Gitterbestimmung der Hydratcellulose mit grösserer Sicherheit durchzuführen, als dies bisher an Hand von Faserdiagrammen möglich war.

Die Grundlage hierfür bilden die systematischen Arbeiten von K. WEISSENBERG über die Röntgenanalyse von Wachstums- und Deformationsstrukturen der verschiedenen Anisotropieklassen. Am Kautschuk haben zuerst H. MARK und G. v. SUSICH²⁾ durch extreme Dehnung eine Kristallitanordnung der Anisotropieklasse 4 herstellen können. Indem sie die Anisotropie der äusseren Form ausnutzten, kamen sie zu einer gesicherten Translationsgitterbestimmung. Durch unmittelbare Anwendung dieser Methode auf eine Reihe von anderen hoch-

¹⁾ Die ersten vier Mitteilungen siehe: I: Z. Physik 3, 196. 1920. II: Z. Physik 3, 343. 1920. III: Z. Physik 25, 118. 1924. IV: Z. Physik 49, 27. 1929. Eine vorläufige Mitteilung der Ergebnisse ist in den Nat. 17, 181. 1918 erschienen, eine weitere ist gleichfalls in den Nat. im Druck. ²⁾ H. MARK und G. v. SUSICH, Z. f. Koll. 46, 11. 1928.

molekularen Stoffen, die keine Elastizität von der Grössenordnung des Kautschuks zeigen, gelang dagegen, wie angestellte Versuche zeigten, nicht mit dem gleichen Erfolg. Der Fall, dass Naturprodukte höhere Orientierung zeigen als einfache Faserstruktur, hat sich als ausserordentlich selten erwiesen. In der nachstehenden Arbeit von MARK und v. SUSICH wird ein Beispiel für einen solchen Fall beschrieben.

Um eine Untersuchung hochmolekularer, plastischer, aber nicht hochgradig elastischer Verbindungen (wie sie die Cellulose und ihre Derivate, ferner die Seide und eine Reihe von anderen Substanzen darstellen) zu ermöglichen, hat K. WEISSENBERG einen Weg vorgeschlagen, der qualitativ von R. O. HERZOG und W. JANCKE¹⁾ beschritten worden ist und der im nachstehenden im speziellen Fall der Hydratcellulose beschrieben werden soll.

Durch plastische Deformation in Verbindung mit einem chemischen Eingriff wird die höhere Orientierung auch bei dieser Substanz hergestellt. Die besondere Schwierigkeit, mit der die quantitative Auswertung unserer Versuchsergebnisse verknüpft war, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallitorientierung in den Präparaten nur mit weitgehender Streuung realisiert ist und dass zunächst sowohl Kristallitanordnung als auch Kristallgitter unbekannt sind. Da sich im Röntgenogramm die Effekte dieser beiden Unbekannten überlagern und überdies durch die stark ausgeprägte „Realität“ der Kristallitorientierung weitgehend verschleiert werden, konnten wir nur durch schrittweise Näherung zu quantitativen Aussagen gelangen.

Für die Form der Darstellung musste der Weg der schrittweisen Näherung beibehalten werden, da sonst die gefolgerten Schlüsse nicht genügend fundiert erscheinen würden und uns in erster Linie daran lag, an Hand eines praktischen Beispiels zu zeigen, wie weit geometrische und kristallographische Überlegungen ausreichen, um bei Kristallitanordnungen, bei welchen die gekennzeichneten Schwierigkeiten vorliegen, zu quantitativen Aussagen zu gelangen. In diesem Sinne soll unsere Arbeit zunächst ein Beitrag zur Analyse polykristalliner Aggregate sein.

I. Allgemeiner Überblick.

Es ist eine typische Eigenschaft der höhermolekularen Stoffe, keine Kristalle von makroskopischen Dimensionen zu bilden. Der Röntgenuntersuchung stehen also immer nur Polykristalle zur Ver-

¹⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. Physik 52, 755. 1929.

fügung, und zwar im allgemeinen entweder völlig ungeordnete Kristallitaggregate oder Aggregate mit axialer Ordnung; im allgemeinen Falle also Spiralfasern, von denen ein Spezialfall, nämlich die gewöhnliche Faser, von besonderer Bedeutung ist.

Die Bestimmung des Translationsgitters einer kristallisierten Substanz erfordert nun prinzipiell die richtige Indizierung der einzelnen Röntgeninterferenzen in bezug auf drei kristallographische Achsen. Man hat also für jede reflektierende Netzebene die drei Unbekannten hkl zu bestimmen und braucht dazu drei voneinander unabhängige experimentelle Parameter und drei Gleichungen, durch welche sie mit den drei Unbekannten verknüpft sind.

In einem ungeordneten Kristallaggregat unterscheiden sich nun die verschiedenen Netzebenen lediglich durch ihren D -Wert (Netzebenenabstand), nicht aber durch ihre Lage im Raum, denn jede Netzebene kommt statistisch gleich häufig in allen Orientierungen vor, so dass die Röntgenanalyse für jede Netzebene nur diesen einen Wert liefern kann. Der experimentell bestimmbare Radius des DEBYE-SCHERRER-Kreises ist mit dem D -Wert der betreffenden Netzebene durch die BRAGGSche Gleichung verknüpft.

In einem axial geordneten einfach faserstruierten Aggregat geht die Unterscheidungsmöglichkeit weiter, indem die verschiedenen Netzebenen ausser durch ihren D -Wert noch durch ihren Winkel zur Faserachse gekennzeichnet sind. Mit anderen Worten: Eine bestimmte Netzebene (hkl) kommt nicht mehr in allen Lagen vor, sondern nur in solchen, welchen eine ganz bestimmte Neigung zur Faserachse zukommt. Die Röntgenanalyse vermag dementsprechend für jede Netzebene zwei experimentell bestimmbare Parameter zu liefern: die Koordinaten des Interferenzpunktes im Faserdiagramm. Daraus ergibt sich der D -Wert nach der BRAGGSchen und ein Index nach der Schichtliniengleichung von POLANYI-WEISSENBERG.

Bei einem Kristallaggregat schliesslich, in welchem die Gitter der Kristallite zueinander parallele Orientierung haben, sind die Netzebenen durch ihren D -Wert und ihre Lage (ihre beiden Richtungswinkel) in bezug auf ein im Aggregat festes Koordinatensystem, also insgesamt durch drei Parameter bestimmt. Die Röntgenanalyse liefert entsprechend für jede Netzebene ebenfalls drei Parameter (z. B. bei der WEISSENBERGSchen Röntgengoniometeraufnahme einen Index und zwei Koordinaten), aus welchen sich nach den drei entsprechenden Gleichungen die drei Indizes streng und eindeutig ergeben. In einem

solchen Kristallitaggregat ist also erst im Gegensatz zum völlig ungeordneten und axial geordneten Aggregat die prinzipielle Möglichkeit geschaffen, eine eindeutige Indizierung der Netzebenen und damit eine gesicherte Bestimmung des Translationsgitters durchzuführen.

Kommen in einem Kristallitaggregat wenige diskrete Gitterorientierungen vor, so bleibt prinzipiell weiter die Möglichkeit bestehen, für jede Netzebene drei experimentelle Parameter zu bestimmen und somit zu einer eindeutigen Indizierung zu gelangen, denn es gelingt im allgemeinen auf Grund der Rationalitätsbeziehungen, die zu den einzelnen Kristallitlagen gehörigen Interferenzen voneinander abzusondern, wodurch eine Zurückführung auf den Fall der parallelen Kristallitenschar erfolgt ist. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch, wenn bei realen Anordnungen die statistische Streuung so gross wird, dass zwei Maxima, herrührend von ein und derselben Netzebene, in zwei verschiedenen Kristallitlagen durch Superposition ein neues Maximum ergeben. Die oben angegebene Zurückführung auf den Fall einer einzigen Parallelschar ist dann ohne weitere Hilfsmittel nicht mehr möglich, weil aus dem Hauptmaximum auf die Lagen der superponierenden Maxima der Netzebenen in den einzelnen Kristallitlagen nicht geschlossen werden kann.

Bei den nachfolgend besprochenen Präparaten lag die oben gekennzeichnete Schwierigkeit vor, so dass die völlige Sicherheit des Idealfalles bei der Gitterbestimmung der Hydratcellulose bisher nicht erreicht werden konnte. Immerhin ermöglicht die quantitative Diskussion der Diagramme eine so weitgehende Überwindung der Schwierigkeit, dass wir der Gitterbestimmung einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit beimessen möchten. Wie immer man aber auch die bisher erreichte Sicherheit beurteilen mag, so erscheint jedenfalls die nachfolgend gekennzeichnete Methodik der Untersuchung geeignet, durch schrittweise Verbesserungen eine weitgehend „ideale“ Kristallitordnung und damit eine völlig gesicherte Gitterbestimmung zu ermöglichen.

II. Herstellung höherer Orientierungen bei Hydratcellulose.

Wir stellen uns nun die spezielle Aufgabe, bei einer höhermolekularen Substanz, nämlich bei Hydratcellulose, derartige Kristallitaggregate mit ganz wenigen Gitterorientierungen herzustellen. Durch K. WEISSENBERG wurde die Systematik aller Kristallitanordnungen

gegeben¹⁾, und es wurden Wege aufgezeigt, um die verschiedenen Anordnungen zu erzeugen, wovon wir Gebrauch machen wollen.

Unter den verschiedenen experimentellen Möglichkeiten spielen die folgenden eine besondere Rolle:

1. Gerichtetes Wachstum.
2. Mechanische Deformation.
 - a) Dehnung,
 - b) Walzung,
 - c) Pressung.
3. Chemische Umsetzungen in Kombination mit 1 und 2.

In Verfolgung der speziellen Aufgabe wurde zunächst versucht, Filme von Hydratcellulose höher zu orientieren, jedoch ohne Erfolg. Nach langen Bemühungen gelang es, unter Verwendung chemischer Umsetzungen, einen Weg ausfindig zu machen, der zum Ziele führte.

Es wurde nämlich festgestellt, dass Cellulosexanthogenat, das Produkt, dessen wässrige Lösung unter dem Namen „Viscose“ bekannt ist, nach seiner Ausfällung durch Ammonsulfat plastisch weitgehend deformierbar ist und mit der äusseren Deformation eine Orientierung der Kristallite Hand in Hand geht. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wird der Xanthogensäureester in Hydratcellulose übergeführt, wobei die dem Ester erteilte Symmetrie der Anisotropie vollkommen erhalten bleibt. Man hat es durch diesen Umweg in der Hand, höherorientierte Präparate von Hydratcellulose herzustellen.

Praktisch wurde folgendermassen verfahren: Junge, d. h. noch wenig gereifte Viscose wurde zunächst entlüftet und auf Glasplatten in dünner Schicht ausgegossen. Durch Einlegen der Glasplatte in wässriges Ammonsulfat erfolgte die Ausfällung des Xanthogenats und gleichzeitig die Loslösung des entstandenen Films von der Glasplatte. Diese Xanthogenatfilme geben bei Röntgendurchleuchtung ein „amorphes“ Diagramm; fixiert man jetzt, d. h. verwandelt man durch Einlegen in ein schwefelsaures Ammonsulfatbad in Hydratcellulose, so erhält man bei Röntgendurchleuchtung ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm von Hydratcellulose. Daraus folgt, dass die Kristalliten im regenerierten Cellulosefilm statistisch ungeordnet liegen. Durch mechanische Bearbeitung der unfixierten Xanthogenatfilme können jedoch

¹⁾ K. WEISSENBERG, Ann. Phys. **69**, 421. 1921.

Präparate mit statistischer Symmetrie der Anisotropieklasse 4 (mit $n=2$) hergestellt werden. Gangbare Wege hierzu wurden bereits mehrfach vorgeschlagen¹⁾; als neuer und bei diesem Material geeigneter Weg hat sich die Kombination mindestens zweier nacheinander ausgeführter Deformationen ergeben, wie am nachfolgenden Beispiel erläutert wird.

Dehnt man einen unfixierten Xanthogenatfilm maximal (d. i. um etwa 120%) zunächst in einer Richtung (Längsdehnung), so erhält man ein Präparat, das bei Röntgendurchleuchtung Anzeichen kristallinen Charakters und deutlich Faserstruktur mit der Dehnungsrichtung als Faserachse aufweist; fixiert, d. h. in Hydratcellulose übergeführt, erhält man das Faserdiagramm der Hydratcellulose, das in allen Punkten mit dem übereinstimmt, welches man auch von der unter Erhaltung der Faserstruktur mercerisierten Ramie erhält.

Wird nun der längsgedehnte unfixierte Film einer zusätzlichen Querdehnung unterworfen, so entsteht, wie die Röntgenogramme zeigen, ein Präparat der gewünschten Anisotropieklasse 4 (mit $n=2$). Nach der Fixierung erhält man einen Hydratcellulosefilm, in dem die Kristallite nicht nur wie oben in bezug auf die Längsdehnungsrichtung, sondern auch in bezug auf die Querdehnungsrichtung orientiert sind. Über die genauere röntgenographische Kennzeichnung dieser Struktur wird im nächsten Kapitel ausführlich berichtet.

Hier seien nur noch einige Bemerkungen angeführt, die angeben, wie das am obigen Beispiel erläuterte Verfahren noch verbessert werden konnte: Die obigen Präparate liefern nämlich Röntgenaufnahmen, aus denen ersichtlich ist, dass die axiale Orientierung in der Richtung der ersten Längsdehnung eine schlechte war. Fig. 7 zeigt dieses Bild; daher wurde anschliessend noch eine dritte Dehnung, nämlich wieder parallel der Längsdehnungsrichtung, vollführt. An der Symmetrie der Summe der Vorgänge ändert diese Dehnung nichts mehr, führt aber zu einer besseren Ordnung.

Es hat sich dann noch als zweckmässig erwiesen, die Filme nachträglich zu walzen (Walzungsrichtung parallel der ersten Längsdehnungsrichtung). Auch Pressen senkrecht zur Folienebene lieferten das gleiche Resultat.

¹⁾ Ein Vorschlag von K. WEISSENBERG ging dahin, einen Spannungstensor der gewünschten Symmetrie anzulegen (Ann. Phys. **69**, 421, 1921), z. B. eine Walzung vorzunehmen.

Die Dehnungsversuche wurden an kleinen Filmstreifen von den Dimensionen etwa 10×30 mm vollführt. Nach der Fixierung wurden sie mit dem Rasiermesser in schmale Streifen zerschnitten, zusammengelegt und zu Stäbchen mit quadratischem Querschnitt mittels Syntetikon verkittet.

III. Röntgenographischer Teil.

Wir beschränken uns hier lediglich auf die Untersuchung der durch mehrfaches Dehnen und Walzen bestorientierten und sodann in Hydratcellulose umgesetzten Filme. Die Röntgenanalyse hat folgende Aufgaben zu lösen:

1. Bestimmung der statistischen Symmetrie des Kristallaggregats.
2. Bestimmung der Kristallitanordnung, d. h. der Lage der Translationsgitter, relativ zu der makroskopischen Form des Films, allgemein des Aggregats.
3. Bestimmung der Translationsgruppe des Einzelkristalls.

Zur leichteren Orientierung nehmen wir hier ein für allemal ein Koordinatensystem in bezug auf die äussere Form des zu untersuchenden Präparats — Films — an: Die Filmebene wählen wir als (YZ)-Ebene, ihre Normale also als X-Achse; als Z-Achse möge dann die Längsdehnungsrichtung und als Y-Achse die Querdehnungsrichtung gewählt werden.

Es soll hier gleich gesagt werden, dass 2 und 3 gemeinsam behandelt werden müssen; experimentell können nämlich direkt nur die Winkel gemessen werden, welche die reflektierenden Netzebenen mit den obigen Koordinatenachsen einschliessen. Aus dieser „Goniometrierung des Kristallitaggregats“ wird dann einerseits auf die Kristallitlagen im Film (Kristallitanordnung) und andererseits auf die Winkel der verschiedenen Netzebenen je einer Kristallitlage (Goniometrierung des Translationsgitters) geschlossen.

1. Bestimmung der statistischen Symmetrie des Kristallaggregates.

Schon aus der Symmetrie der angelegten Spannungstensoren und der Tatsache, dass das Ausgangsmaterial (der ausgefällte Xanthogenatfilm) in bezug auf Kristallitorientierung kugelsymmetrisch ist, war zu vermuten, dass im längs- und quergedehnten Xanthogenatfilm die statistische Symmetrie der Anisotropie mindestens¹⁾ rhombisch holo-

¹⁾ Die Ausschliessung einer höheren statistischen Symmetrie geht aus dieser Überlegung nicht streng hervor.

edrisch, d. h. die der statistischen Anisotropieklasse 4 (mit $n=2$) ist, wobei die Lage der Spiegelebenen mit den Koordinatenebenen, die der zweizähligen Achsen mit den Koordinatenachsen zusammenfällt. Nimmt man nun an, dass durch die chemische Umsetzung in Hydratcellulose an der statistischen Symmetrie der Anisotropie nichts geändert wird, so folgt auch für den Hydratcellulosefilm die oben gekennzeichnete rhombisch-holoedrische Mindestsymmetrie des Aggregats im statistischen Sinn.

Zur sicheren Bestimmung der statistischen Symmetrien in diesen Hydratcellulosefilmen wurden Röntgenaufnahmen mit Durchleuchtungsrichtungen parallel den Koordinatenachsen durchgeführt (Fig. 8, 9 und 10), welche rhombisch-holoedrische Symmetrie beweisen.

2. und 3. Die Bestimmung der Kristallitanordnung und des Translationsgitters.

Die Diagramme, die bei Durchleuchtung eines polykristallinen Materials entstehen, lassen sich quantitativ als Superposition der Beugungseffekte der einzelnen Kristallite deuten. Unmittelbar gegeben ist also nur dieser Superpositionseffekt; kennt man nun, wie z. B. bei den bearbeiteten Metallfolien, das Gitter, so kann man leicht die Kristallitanordnung bestimmen und analog ist es, wenn man die Kristallitanordnung kennt und das Gitter bestimmen will. Die besondere Schwierigkeit in dem nachfolgend behandelten Fall liegt darin, dass beide unbekannt sind und die Kristallitanordnung mit so starker statistischer Streuung realisiert ist, dass einzelne Interferenzmaxima zusammenfließen. Die Analyse der Diagramme musste also — nach einem Vorschlag von K. WEISSENBERG — schrittweise, gleichsam als Näherungsmethode durchgeführt werden.

Im ersten Schritt unter a) wird eine möglichst vollständige röntgenographische Goniometrierung des Präparats durchgeführt. Dabei wird lediglich die räumliche Verteilung der einzelnen reflektierenden Netzebenen im Aggregat festgestellt ohne Rücksicht darauf, welche Netzebenen zu je einer Kristallitlage zusammen gehören.

Im zweiten Schritt unter b) wird die Analyse in grober Näherung durchgeführt. Man erkennt, dass die Kristallitanordnung in den Folien einen Teil der Lagenmannigfaltigkeit der bei mercerisierter Ramie bekannten einfachen Faserstruktur bildet. Sie kann als eine „einfache Struktur der Anisotropieklasse 4 (mit $n=2$)“ beschrieben werden, bei der sich die Lote der dichtest belegten Ebenen parallel

oder nahezu parallel zu den Hauptdeformationsrichtungen stellen¹⁾. Nachdem die Kristallitanordnung soweit geklärt ist, lässt sich die Zusammengehörigkeit verschiedener Netzebenenlote zu je einer Kristallitlage angeben und die Winkel zwischen den Netzebenenloten können bis auf eine Ungenauigkeit, die durch das Zusammenfließen mehrerer Maxima gegeben ist, bestimmt werden; so kommt eine annähernde Gitterbestimmung zustande.

Im dritten Schritt unter c) wird die Gitterbestimmung in höherer Näherung durchgeführt und sodann entsprechend die Kennzeichnung der Kristallitanordnung verschärft. Die Möglichkeit für die Präzisierung der oben erreichten angenäherten Gitterbestimmung ist durch die Anwendung des allgemeinen Rationalitätsgesetzes (quadratische Form) auf die Netzebenenlote gegeben.

a) Röntgenographische Goniometrierung des Präparats.

Prinzipiell wird die Lage von reflektierenden Netzebenen folgendermassen bestimmt: Die Richtung des Lotes der reflektierenden Ebene ist stets die Winkelhalbierende zwischen dem einfallenden und dem abgelenkten Röntgenstrahl. Die Richtung des einfallenden Strahls ist als Verbindungslinie des Beugungszentrums mit dem Durchstosspunkt, die Richtung des abgelenkten Strahls als Verbindungslinie des Beugungszentrums mit dem Interferenzpunkt gegeben. So kann bei einem Punktdiagramm zu jedem Interferenzpunkt die Lage der reflektierenden Netzebene konstruiert und ihr Repräsentationspunkt in die Lagenkugel eingetragen werden. Die Methodik der systematischen Absuchung der Lagenkugel und die genauen Formeln sind bereits früher gegeben worden¹⁾. Eine besonders einfache graphische Auswertungsmethode der Röntgendiagramme ergibt sich dadurch, dass die Intensitätsverteilung längs eines DEBYE-SCHERRER-Kreises ein ähnliches (winkeltraues) Abbild der Verteilung der Repräsentationspunkte auf dem Reflexionskreis ist²⁾, so dass die Diagramme direkt auf die Lagenkugel übertragen werden können. Es genügt dabei, auf der Lagenkugel die Lagenmannigfaltigkeit der drei dichtest belegten Netzebenen anzugeben, denn durch diese allein sind schon sowohl die Kristallitlagen relativ zu dem oben gekennzeichneten Koordinatensystem, als auch das Gitter des Einzelkristallits eindeutig bestimmt. In unserem Falle diskutieren wir die vier dichtest belegten Ebenen,

¹⁾ K. WEISSENBERG, loc. cit.

²⁾ H. MARK und K. WEISSENBERG, Z. Physik

die Basis¹⁾, A_0 , A_3 und A_4 , wobei die Diskussion von A_4 nur zur Kontrolle dient. Die Nomenklatur entspricht der von R. O. HERZOG und W. JANCKE²⁾ angewandten.

Wir wollen an dieser Stelle die Tabelle der Horizontalkomponenten bringen, da wir auf dieselbe im folgenden häufig Bezug nehmen müssen. Sie enthält das gesamte (alte und neu gewonnene) Zahlenmaterial für Hydratcellulose.

In der ersten linken Vertikalspalte sind die Netzebenen der Hydratcellulose angegeben in der Bezeichnungsweise von HERZOG

Tabelle der Horizontalkomponenten von Hydratcellulose.

Bezeichnung der Ebenen	Neue Indizierung ³⁾	Alte Indizierung	Horiz. Komp. von $\frac{1}{D}$ beobachtet	Horiz. Komp. von $\frac{1}{D}$ berechnet nach dem neuen Transl.-Gitter
A_0	200	110?	0.1330—0.139	0.1376
A_3	020	020	0.2262	0.2268
A_4	220	200	0.2485	0.249
A_5	330	300	0.3781	0.3735
A_6	600	230	0.4080	0.4128
A_7	040	040	0.4520	0.4536
I_1	201	101	0.1288—0.1334	0.1376
I_2	021	021	0.2303	0.2268
I_3	401	211	0.2820	0.2752
I_4	421	221	0.3295	0.3355
I_5	331	301	0.3780	0.3735
I_6	601	231	0.4145	0.4128
II_1	112	102	0.1260	0.1245
II_2	022	022	0.2273	0.2268
II_3	402	212	0.2757	0.2752
II_4	132	032	0.3385	0.3362
II_5	332	302	0.3773	0.3735
III_1	203	103?	0.1373	0.1376
III_2	223	203	0.2502	0.249
III_3	403	213	0.2811	0.2752
III_4	133	223	0.3432	0.3362
III_5	333	303	0.3720	0.3735
IV_1	114	104	0.1233	0.1245
IV_2	024	024	0.2303	0.2268

¹⁾ Bei der Cellulose wurde bisher allgemein die zur Faserachse diatrophe Ebene als Basis bezeichnet. Wir wollen diese Bezeichnung beibehalten, obwohl sie von der kristallogr. üblichen abweicht. ²⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. physikal. Chem. (A) **139**, 235. 1928. ³⁾ Bezieht sich auf Elementarkörper II, siehe S. 421.

und JANCKE. Aus den Angaben im Kopf ist dann der Inhalt der weiteren Vertikalspalte zu ersehen, und jede Netzebene erscheint durch die in ihrer Zeile stehenden Angaben charakterisiert.

Die Spalte 3 wurde aus einer Arbeit von R. O. HERZOG und W. JANCKE¹⁾ übernommen; die Spalte 4 aus den in dieser Arbeit angegebenen χ^2 -Werten berechnet.

Wir bestimmten nun durch systematische Absuchung der Lagenkugel die Lagenverteilung der vier oben genannten Ebenen relativ

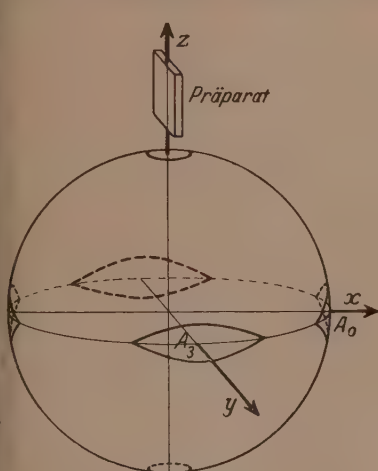


Fig. 1a.

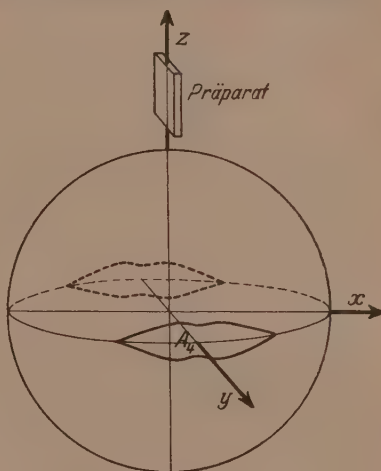


Fig. 1b.

Fig. 1a und 1b. Verteilung der Repräsentationspunkte von A_0 , A_3 , A_4 und der Basis auf der Lagenkugel. Der Übersichtlichkeit halber wurde in Fig. 1a A_0 , A_3 und die Basis und in Fig. 1b A_4 allein dargestellt. Die z -Achse ist die Längsdehnungsrichtung, die y -Achse die Querdehnungsrichtung.

zum früher festgelegten Koordinatensystem. Das Ergebnis der röntgenographischen Goniometrierung ist in den Fig. 1a und 1b zum Ausdruck gebracht, welche die Lagenkugel mit den Repräsentationspunkten der vier Ebenen darstellen. Dabei ergibt sich:

1. Die Basis kommt nur in Lagen normal oder annähernd normal zur Längsdehnungsrichtung vor.
2. A_0 kommt nur in Lagen vor, die annähernd parallel zur Plättchenebene und senkrecht zur Basis sind.

¹⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, loc. cit.

3. A_3 stellt sich annähernd normal auf die Querdehnungsrichtung und ebenfalls senkrecht zur Basis. Die Streuung längs des Äquators ist symmetrisch in bezug auf die gekennzeichnete Mittellage, aber stärker als bei A_0 .

4. Bei A_4 ist ganz Analoges zu sagen wie bei A_3 , nur ist die Streuung hier noch etwas weiter ausgedehnt.

Schon die Diagramme Fig. 8, 9 und 10, die als Beispiele angeführt seien, genügen im wesentlichen, um die gegebene Verteilung zu erschliessen¹⁾.

b) Bestimmung der Kristallitanordnung und des Translationsgitters in erster Näherung.

Aus dem in Fig. 1 veranschaulichten Ergebnis der Goniometrierung sollen nun die Kristallitanordnung und das Translationsgitter in erster Näherung abgeleitet werden. Dazu führen wir unter α) die Diskussion der Interferenzmaxima durch, hieraus leiten wir unter β) die genäherte Bestimmung der Kristallitanordnung ab und schliesslich unter γ) die genäherte Bestimmung des Translationsgitters.

α) Diskussion der Interferenzmaxima.

Bei jedem Ebenenlot können wir zunächst experimentell feststellen, in welchem Winkelbereich es mit merklicher Häufigkeit im Aggregat überhaupt vorkommt.

Tritt dabei in irgendeiner räumlichen Richtung ein Maximum auf, so sind bei einfachen Strukturen auf der Lagenkugel im ganzen so viele Häufungsstellen des betreffenden Netzebenenlotes zu erwarten, als aus einer bestimmten Netzebenenlage durch Vervielfältigung mit Hilfe der Kristallsymmetrie einerseits und der statistischen Symmetrieelemente des Aggregats andererseits entstehen. Die aus einem Maximum durch Wirkung der Kristallsymmetrie abgeleiteten Maxima gehören dabei zu je einer Kristallitlage zusammen, die ihrerseits wieder durch Wirkung der statistischen Symmetrieelemente des Aggregats vervielfältigt werden. Es ist aber nicht ohne weiteres zu entscheiden, welche Maxima zu einer Kristallitlage zusammengehören, weil man weder die räumliche Lage der Kristallsymmetriegruppe kennt, noch ihren Gehalt an Symmetrieelementen. Eine Erschwerung

¹⁾ Eine Vermessung dieser Diagramme zeigt, dass die drei innersten Interferenzen des Äquators der Reihe nach (von innen nach aussen) den Ebenen A_0 , A_3 und A_4 zugehören.

ergibt sich noch dadurch, dass ein Maximum, welches nur wenige Grade von einem statistischen Symmetrieelement entfernt ist, häufig mit dem notwendig vorhandenen, symmetrisch gelegenen zusammenfließt, und man erhält durch Superposition ein Maximum in Richtung der Symmetralen, das überhaupt keiner im Aggregat vertretenen Kristallitlage entspricht. Wir wollen ein Maximum, welches auf eine bestimmte Netzebenenlage in einer einzigen Kristallitorientierung zurückzuführen ist, als „einfach“ bezeichnen. Maxima hingegen, welche durch Superposition einfacher Maxima entstanden sind, als „zusammengesetzt“.

Fällt also ein Interferenzmaximum mit einem statistischen Symmetrieelement zusammen, so ist immer erst zu prüfen, ob es sich um ein einfaches oder zusammengesetztes Maximum handelt. Für die Ebenen A_0 , A_3 und A_4 findet man in den Fig. 1a und 1b Interferenzmaxima in Richtung der statistischen Symmetrieelemente. Zunächst kann man leicht zeigen, dass mindestens eines der beiden Maxima A_3 , A_4 zusammengesetzt sein muss. Wären nämlich beide einfach, so müsste der Winkel zwischen ihnen Null sein, was kristallographisch unmöglich ist, da zwei strukturell verschiedene Ebenen im Gitter nicht zueinander parallel liegen können. Aus der grossen Bogenlänge bei A_3 und A_4 im Verhältnis zu A_0 kann man schliessen, dass beide zusammengesetzte Maxima sind, und es bleibt hier nur die Frage offen, ob auch A_0 zusammengesetzt ist. Diese Frage kann erst beantwortet werden, wenn die Winkel zwischen den Vektoren A_0 , A_3 und A_4 genau bestimmt sind (siehe S. 424).

β) Genäherte Bestimmung der Kristallitanordnung.

Zur ersten Kennzeichnung der Kristallitlagen in der Folie beweisen wir, dass eine „einfache reale Kristallitanordnung der Anisotropieklasse 4 (mit $n=2$)“ vorliegt, d. h., dass alle Kristallitlagen, die in der Folie maximal vertreten sind, aus einer einzigen, lediglich durch Wirkung der statistischen Symmetrieelemente — deren Lage wir bereits kennen — abgeleitet werden können.

Wir fanden auf allen Röntgenogrammen, dass die auf DEBYE-SCHERRER-Kreisen auftretenden Maxima durchweg lediglich aus einem durch Wirkung der statistischen Symmetrieelemente abgeleitet werden konnten. Auf jedem DEBYE-SCHERRER-Kreis waren stets nur vier zum Schnitt der Platte mit den statistischen Symmetrieelementen symmetrisch gelegenen Maxima in allgemeiner Lage, bzw. nur zwei

diametral gegenüberliegende¹⁾, wenn das eine mit einem solchen Schnitt zusammenfällt.

Dieses Verhalten beweist streng das Vorliegen nur einer Ausgangslage, denn bei mehreren Ausgangslagen gäbe es, wie sich beweisen lässt, DEBYE-SCHERRER-Kreise mit mehr als vier Maxima²⁾. Im allgemeinsten Falle besteht eine einfache reale Kristallitanordnung der Anisotropieklasse 4 (mit $n=2$) aus vier, bezüglich der statistischen Symmetrieelemente symmetrisch gelegenen Kristallitlagen, die je mit einer statistischen Streuung realisiert sind. Diese vier Kristallitlagen können zu zwei bzw. zu einer einzigen Kristallitlage verschmelzen, wenn parallel zu einem bzw. zu zwei der statistischen Symmetrieachsen digonale Achsen des Translationsgitters zu liegen kommen.

Ob vier, zwei oder eine Kristallitlage vorliegt können wir durch eine Diskussion der Lagenverteilung der Basis und von A_0 bestimmen und gleichzeitig die Kristallitorientierung bis auf eine Ungenauigkeit von höchstens 15° festlegen. Wir greifen dabei auf die Ergebnisse der Goniometrierung zurück.

Die Basis: Gemäss 1 (S. 411) stehen alle Kristallitlagen, die in der Folie vorkommen, mit derselben kristallographischen Richtung (Basisnormale) parallel bzw. annäherungsparallel zur Längsdehnungsrichtung; soweit besteht vollkommene Übereinstimmung mit der einfachen realen Faserstruktur, wie sie bei mercerisierter Ramie schon früher gefunden wurde. Wir kommen also zu folgendem Ergebnis:

Die einfache reale Kristallitanordnung der Anisotropieklasse 4 kann also dementsprechend als ein Teil der Kristallitlagenmannigfaltigkeit beschrieben werden, die als einfache, reale Faserstruktur bei mercerisierter Ramie bekannt ist.

Ferner ergibt sich daraus, dass in den Röntgendiagrammen eine Reihe dicht belegter Netzebenen (A_0 , A_3 , A_4 usw.) auftreten, die sämtlich zur Basis senkrecht stehen, dass die Basisnormale für das Trans-

¹⁾ Es ist dabei hier völlig belanglos, ob die zwei diametral gegenüberliegenden Maxima durch Zusammenfließen je zweier Maxima aus den vier vorhandenen entstanden sind, oder wirklich nur zwei Maxima vorliegen.

²⁾ Umgekehrt wäre aber, falls sich auf einem DEBYE-SCHERRER-Kreis mehr als vier Maxima befänden, noch nicht bewiesen, dass eine mehrfache Struktur vorliegt, sondern es wäre dann erst zu prüfen, ob deren Auftreten nicht darauf zurückzuführen ist, dass im Translationsgitter Ebenen mit dem gleichen $\frac{1}{D}$ -Wert in verschiedenen Lagen vorkommen.

lationsgitter der Hydratcellulose jedenfalls mit grosser Wahrscheinlichkeit als digonale Achse angesehen werden kann¹⁾).

Wir können also schliessen: Die Kristallite liegen in der Folie nicht in allgemeinster Lage, sondern so, dass ihre digonale Achse mit dem statistischen Symmetrieelement zusammenfällt, welches in der Längsdehnungsrichtung liegt; somit sind nach Obigem für die einfache reale Kristallitanordnung höchstens zwei, nicht aber vier verschiedene, zueinander symmetrische Kristallitlagen zu erwarten. Ob diese beiden Kristallitlagen identisch zusammenfallen oder nicht, bleibt hier noch offen und wird erst nach Bestimmung der Kristallsymmetrie auf S. 423 beantwortet werden können.

Die Ebene A_0 . Wir fanden ein Maximum, welches mit der Folienebene, die zugleich statistische Spiegelebene ist, zusammenfällt, wobei nach beiden Seiten hin eine Streuung bis etwa 15° auftritt. Wir können daraus schliessen: Die A_0 -Ebenen in den beiden, in bezug auf die Folienebene (und die darauf normale XY -Ebene) spiegelsymmetrisch angeordneten Kristallitlagen schliessen einen Winkel ein, welcher zwischen 0° und 15° liegt.

Wir können nun unser Ergebnis über die Bestimmung der Kristallitlagen folgendermassen zusammenfassen:

Im Aggregat sind zwei Kristallitorientierungen vertreten. Die Lage der Gitter ist durch folgende Angaben charakterisiert:

1. Die digonale Achse (zugleich Zonenachse von A_0 , A_3 und A_4) fällt mit der Längsdehnungsrichtung zusammen.
2. Die Ebene A_0 schliesst mit der Folienebene einen Winkel ein, der zwischen 0° und 15° liegt.
3. Die beiden Gitter befinden sich zueinander in spiegelsymmetrischer Lage — Zwillingsstellung — in bezug auf die Folienebene (und die darauf normale XY -Ebene).

γ) Genäherte Bestimmung des Translationsgitters.

Eine direkte Bestimmung des Translationsgitters aus Röntgendiagrammen ist nur dann möglich, wenn Drehkristall oder Faserdiagramme nach mindestens drei nichtkomplanaren Raumrichtungen vorliegen. Die Schichtlinienabstände führen dann nach der Schicht-

¹⁾ Es ist schon seinerzeit aus den Faserdiagrammen von M. POLANYI geschlossen worden, dass die Basisnormale eine digonale Achse im Translationsgitter der Hydratcellulose ist, und dieser Schluss konnte sehr gut experimentell gestützt werden.

linienbezeichnung direkt zu den Translationsperioden; in allen anderen Fällen kann aus den Röntgendiagrammen nur das „reziproke“ Gitter bestimmt und daraus das Translationsgitter berechnet werden. Das reziproke Gitter kommt bekanntlich so zustande, dass in Richtung der Netzebenenlote die reziproken Netzebenenabstände aufgetragen werden; es ist prinzipiell wie das Translationsgitter durch die Länge und räumliche Lage dreier nicht komplanarer Vektoren gegeben. Bei Unkenntnis aller kristallographischer Daten wird man zweckmässig die Netzebenenlote der drei dichtest belegten Ebenen, in unserem Falle Basis, A_0 - und A_3 -Lote als Grundvektoren wählen. Was nun die Länge dieser Vektoren anbelangt, so sind wir schon durch genaue Messungen der $\frac{1}{D}$ -Werte, die von verschiedenen Seiten ausgeführt wurden, gut

unterrichtet. Bezüglich der räumlichen Lage wissen wir nur aus den Faser- und Foliendiagrammen dass die zu A_0 , A_3 und A_4 gehörigen Vektoren in der Basis, also senkrecht zum Basislot liegen; die Winkel zwischen den zu A_0 , A_3 und A_4 gehörigen Vektoren sind unbekannt. Die goniometrische Vermessung der Folien hat nun zwar gestattet, die Lage von A_0 relativ zur Folie einigermassen, d. h. in einem Winkelbereich von etwa $\pm 15^\circ$ zu lokalisieren, aber die Lage von A_3 und A_4 streut in einem so grossen Winkelbereich (etwa $\pm 30^\circ$), dass eine unmittelbare Winkelmessung unmöglich wird. Immerhin lassen sich unter Verwendung des in α) Mitgeteilten einige qualitative Aussagen machen, die einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen und für die Gitterbestimmung sehr bedeutungsvoll sind: Wir übergehen hier die ausführliche Diskussion und teilen nur die Ergebnisse kurz mit:

1. A_0 , A_3 und A_4 sind einzigartige Ebenen im Gitter.
2. Der Winkel zwischen A_3 und A_4 ist höchstens 45° ,
3. Der Winkel zwischen A_0 und A_3 ist grösser als 45° .
4. Der Winkel zwischen A_0 und A_4 ist grösser als 45° .
5. Das Translationsgitter hat monokline oder rhombische, keinesfalls aber höhere Symmetrie¹⁾.

Die Längen der Vektoren des reziproken Gitters sind bestimmt durch die Tabelle und den $\frac{1}{D}$ -Wert der Basis, welcher 0.0966 beträgt.

¹⁾ Bei trigonaler, tetragonaler, hexagonaler und kubischer Symmetrie müssten auf bestimmten DEBYE-SCHERRER-Kreisen eine grössere Zahl gleichstarker Maxima unter bestimmten Winkeln auftreten, als zu beobachten sind.

Durch die obigen Angaben sind die Längen der Grundvektoren sowie ihre Richtungen im Raum und damit das ganze reziproke Gitter in erster Näherung bestimmt.

c) Exakte Bestimmung des Gitters und der Kristallitlagen.

Wir gliedern:

- α) Exakte Gitterbestimmung.
- β) Exakte Bestimmung der Kristallitlagen.
- γ) Diskussion der alten quadratischen Form.

α) Exakte Gitterbestimmung.

Um zu einer genauen Festlegung des Gitters zu kommen, müssen wir das Rationalitätsgesetz heranziehen, weil dieses durch die geforderten Ganzzahligkeitsbeziehungen grundsätzlich gestattet, die Richtung der Vektoren des Gitters genau anzugeben, wenn ihre Länge genau und ihre Richtung genähert bekannt sind¹⁾.

Bei der Anwendung des Rationalitätsgesetzes gehen wir davon aus, dass ein Grundvektor, der der Basis, bekannt ist und die beiden anderen Grundvektoren (wegen der monoklinen Mindestsymmetrie) in der dazu normalen XY -Ebene liegen müssen.

¹⁾ Prinzipiell kann man ganz ohne goniometrische Messungen eine Gitterbestimmung lediglich mit Hilfe des Rationalitätsgesetzes durchführen, indem man versucht, die gesamten aus dem Diagramm berechneten $\frac{1}{D}$ -Werte in ein Gitter (das reziproke Gitter) oder, was dasselbe ist, in eine quadratische Form einzuordnen. Da die Messgenauigkeit aber nicht beliebig gesteigert werden kann, so führt dieses Verfahren in der Praxis im allgemeinen nur bei ganz einfachen Strukturen zu einem eindeutigen Resultat; bei komplizierteren Strukturen und insbesondere bei Unkenntnis des Kristallsystems und der makroskopischen goniometrischen Vermessungen lassen sich auch bei weit gesteigerter Messgenauigkeit immer eine grosse Anzahl verschiedener Gitter (quadratische Formen) angeben, die das experimentelle Material innerhalb der Genauigkeitsgrenzen ganzzahlig wiedergeben. Wesentlich für unsere Überlegungen ist dabei, dass diese Methode auf die goniometrische Vermessung — die ja in unserem Fall nur sehr ungenau möglich war — ganz verzichtet und dennoch gestattet, eine Gitterbestimmung mit derselben oder sogar erhöhten Genauigkeit durchzuführen, mit der die Messung der $\frac{1}{D}$ -Werte erfolgt ist. Der Übelstand, dass dabei im allgemeinen eine diskrete Reihe verschiedener Gitter zur Diskussion stehen bleibt, macht beim DEBYE-SCHERRER-Diagramm häufig die Anwendbarkeit der Methode illusorisch; sind jedoch wie in unserem Fall die Winkel zwischen den Vektoren näherungsweise bekannt, so fällt dieser Übelstand weg.

Wir haben also nur noch die Länge dieser beiden Grundvektoren und den von ihnen eingeschlossenen Winkel zu bestimmen; dies geschieht, indem wir das Rationalitätsgesetz lediglich auf die Äquatorebenen und die Horizontalkomponenten anwenden, d. h. die zugehörigen Vektoren in ein Netz einordnen. Wir dürfen dabei wohl annehmen, dass die Ebenen mit kleinsten Horizontalkomponenten, also insbesondere A_0 , A_3 und A_4 in bezug auf die dichtest belegten Gitterebenen niedrig indiziert sind, dass also zwischen A_0 , A_3 und A_4 eine rationale Beziehung mit kleinen ganzen Zahlen besteht.

Um nun alle Alternativen zu bestimmen, brauchen wir nur alle Dreiecke zu zeichnen, deren Seiten entweder die experimentell gefundenen $\frac{1}{D}$ -Werte von A_0 , A_3 und A_4 oder die Hälfte bzw. $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ dieser Werte sind. Es ergibt sich dabei eine verhältnismässig kleine Anzahl von Kombinationen (alle jene scheiden aus, bei welchen die geometrische Summe zweier Vektoren kleiner ist als der dritte) und darunter nur eine, welche mit den S. 416 unter 1 bis 4 mitgeteilten Ergebnissen der Goniometrierung im Einklang steht. Das Dreieck besteht aus den nicht unterteilten experimentell best. $\frac{1}{D}$ Werten von A_0 , A_3 und A_4 . Für das reziproke Gitter ergeben sich daraus die Winkel:

$$\sphericalangle A_3 \text{ } 0 \text{ } A_4 = 33^\circ 30'$$

$$\sphericalangle A_0 \text{ } 0 \text{ } A_4 = 64^\circ 30'$$

$$\sphericalangle A_0 \text{ } 0 \text{ } A_3 = 98^\circ.$$

Sofern man also die vorangegangene qualitative Goniometrierung für bindend ansieht, ist nunmehr das Netz der reziproken Vektoren in der Basis seinen Winkeln nach eindeutig bestimmt und auch die Länge der reziproken Vektoren ist bis auf ganze Multipla — analog wie bei dem aus makroskopischer Goniometrierung ermittelten Achsenverhältnis — festgelegt. Um auch hier Eindeutigkeit zu erzielen, wenden wir das Rationalitätsgesetz auf alle Horizontalkomponenten der Tabelle an. Zu diesem Zweck versuchen wir, alle Horizontalkomponenten des reziproken Gitters in dem aus A_0 , A_3 und A_4 bestimmten Netzgitter unterzubringen. Wie Fig. 2 zeigt, gelingt das leicht, wenn man den A_4 -Vektor halbiert, d. h. den Reflex A_4 als zweite Ordnung einer im Gitter vorhandenen Ebene auffasst. In der Tabelle, S. 410, wurden die aus diesem Gitter berechneten Hori-

zontalkomponenten der $\frac{1}{D}$ -Werte den experimentell gefundenen gegenübergestellt. Es gelingt also, ein monoklines reziprokes Gitter zu finden, welches dem Rationalitätsgesetz und der Goniometrierung entspricht.

Seine Beschreibung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Bei monokliner Symmetrie erscheint zunächst nur die c -Achse¹⁾ und die darauf normale Ebene der beiden anderen Achsen bestimmt, während die Wahl der beiden Achsen in dieser Ebene prinzipiell willkürlich ist.

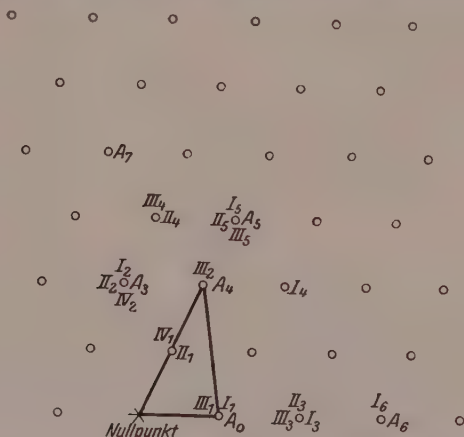


Fig. 2. Schnitt durch das reziproke Gitter der Hydratcellulose normal zum Basislot. Die Endpunkte der Horizontalkomponenten der $\frac{1}{D}$ -Werte wurden mit der Bezeichnung der betreffenden Ebene versehen. Das aus A_0 , A_3 und A_4 gebildete Dreieck ist eingezeichnet.

Es erscheint als zweckmässig, A_0 als eine der Achsenebene zu wählen, weil dieser Ebene eine besondere Bedeutung im Bau der Kristallite zukommt; A_0 stellt sich nämlich bei der plastischen Deformation (wie z. B. in Fig. 1 dargestellt), parallel oder annähernd parallel der Folienebene. Die Wahl der zweiten Achsenebene kann man nach folgenden Gesichtspunkten vornehmen:

1. Man nimmt eine möglichst dicht belegte Ebene.

¹⁾ Die Aufstellung des Gitters ist hier anders als in der Kristallographie üblich. Die auf die diagonale Achse senkrechte Ebene wird als Basis und die diagonale Achse selbst als c -Achse bezeichnet.

2. Man wählt die Ebene so, dass der monokline Winkel möglichst wenig von 90° abweicht, der Elementarkörper also pseudorhombisch ist.

Der erste Gesichtspunkt führt zur Wahl von A_4 als zweite Achsenebene (der Diagrammpunkt natürlich als Reflexion zweiter Ordnung aufgefasst). Im Translationsgitter entsteht so der Elementarkörper I, welcher einfach primitiv ist.

Der zweite Gesichtspunkt ergibt die Wahl von A_3 (wieder als Reflexion zweiter Ordnung aufgefasst). Im Translationsgitter entsteht so der Elementarkörper II, welcher doppelt primitiv ist. Dieser Elementarkörper wurde in einer vorangegangenen vorläufigen Mitteilung vorgeschlagen.



Fig. 3. Schnitt durch das Translationsgitter der Hydratecellulose normal zum Basislot. Die Rechtecke I und II stellen die a — b -Achsenpaare für die beiden vorgeschlagenen Elementarkörper dar.

Fig. 3 stellt einen Schnitt durch das Translationsgitter normal zum Basislot dar. Die beiden Achsenpaare, als I und II bezeichnet, wurden eingezeichnet. Wir sind demnach zu zwei uns zweckmässig erscheinenden Vorschlägen für den Elementarkörper gelangt und geben folgend für beide Fälle Achsen und Winkel im Translationsgitter, sowie die quadratische Form an:

Elementarkörper I.

$$\begin{array}{ll} a = 8.89 & \alpha = 90^\circ \\ b = 8.04 & \beta = 90^\circ \\ c = 10.35 & \gamma = 64^\circ 30'. \end{array}$$

Es ergibt sich daraus die quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \lambda^2 (0.00388 h^2 + 0.00475 k^2 - 0.00370 h k + 0.00233 l^2).$$

Elementarkörper II.

$$a = 14.66 \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 8.89 \quad \beta = 90^\circ$$

$$c = 10.35 \quad \gamma = 82^\circ.$$

Es ergibt sich daraus die quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \lambda^2 (0.00119 h^2 + 0.00323 k^2 - 0.000528 h k + 0.00233 l^2)$$

Der Elementarkörper ist in (0 0 1) zentriert, also doppelt primitiv.

Unter Zugrundelegung einer Dichte von 1.60 ergibt sich für I $n=4$, für II entsprechend $n=8^1$).

Wollen wir prüfen, ob der gekennzeichnete Elementarkörper I gleichzeitig wirklich (wie in unserem Gitter) die kleinste Translationszelle ist oder ob noch Zentrierung vorliegt, so müssen wir die drei Achsenebenen und eine Diagonalebene daraufhin untersuchen. Es konnten nun alle Zentrierungen sicher ausgeschlossen werden, da Interferenzen beobachtet wurden, die solche Zentrierungen nicht zulassen.

Es soll noch untersucht werden, ob die gefundenen Translationen durch eine Pseudoperiodizität vorgetäuscht werden und ob nicht die strenge Periodizität einem grösseren Elementarkörper entspricht. Es müssten dann ausser den in der Tabelle auf S. 410 angegebenen Interferenzen noch weitere, sehr kleinen Glanzwinkeln entsprechende schwache Punkte auftreten. Es wurde von verschiedenen Forschern öfters darauf hingewiesen²⁾, dass sich bei Hydratcellulose und nativer Cellulose in der Nähe des Durchstosspunktes Interferenzerscheinungen zeigen, deren Natur aber nicht einwandfrei klargestellt werden konnte. Wir unternahmen den Versuch, die unmittelbare Umgebung des Durchstosspunktes nach Interferenzen abzusuchen und haben auch Effekte erhalten; jedoch ist die Streustrahlung in der Nähe

¹⁾ Die Dichte von nativer Baumwolle beträgt nach Versuchen von MOSENTHAL 1.61 (MOSENTHAL, Z. anorg. Chem. **20**, 1970. 1907), die von mercerisierter Cellulose wurde zu 1.52 bestimmt. Es lässt sich nun nicht beurteilen, inwieweit die Abnahme der Dichte bei der Mercerisation reell ist bzw. durch Quellung vorgetäuscht wird, oder in anderer Ausdrucksweise, man kann nicht entscheiden, ob der Wert 1.52 wirklich den Kristalliten oder nur der ganzen Faser zukommt; man wird ihn also wohl nur als untere Grenze gelten lassen können. Wir können sagen, der tatsächliche Wert der Dichte der Hydratcellulosekristallite liegt in Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert sicher zwischen 1.52 und 1.61. ²⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Naturwiss. **16**, 618. 1928.

des Durchstosspunktes so stark, dass zunächst keine deutlichen Interferenzen erzielt werden konnten. Eine Steigerung der Expositionszeit führte hier nicht zum Ziel; dadurch werden gleichmässig mit den gesuchten auch die störenden Effekte verstärkt. Es ist in Verfolgung dieser Angelegenheit gelungen, eine Fokussiermethode auszubilden, welche gestattet, die relative Intensität von ganz nahe am Durchstosspunkt gelegenen Interferenzen um ein bis zwei Grössenordnungen gegenüber den anderen Diagrammpunkten zu verstärken. Das Prinzip der Methode besteht darin, dass das Präparat sehr gross

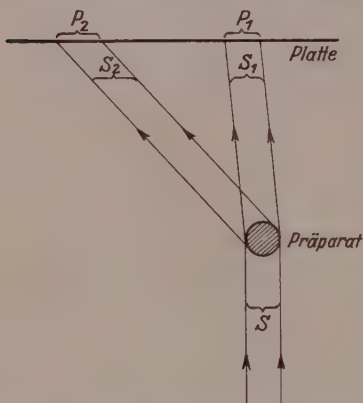


Fig. 4a. Fokussiermethode, Präparat kugelförmig.

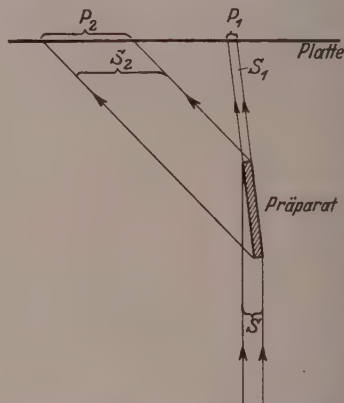


Fig. 4b. Fokussiermethode, Präparat gross dimensioniert in Richtung des auftretenden Strahles.

dimensioniert wird in Richtung des einfallenden Strahls oder besser in einer Richtung, die zwischen ein- und austretendem Strahl liegt und mit letzterem einen sehr kleinen Winkel einschliesst.

Fig. 4a und 4b veranschaulichen die vorliegenden Verhältnisse. Fig. 4b bei Bestrahlung eines Präparats von der oben gegebenen Lage und Form. In Fig. 4a ist das Präparat kugelförmig angenommen.

Das einfallende Strahlenbündel wird mit S bezeichnet, ein unter sehr kleinem Winkel abgelenktes mit S' , ein unter grösserem Winkel abgelenktes mit S'' . Ferner werden die Interferenzflecken mit P_1 und P_2 bezeichnet. Nehmen wir an, dass in Fig. 4a P_1 und P_2 gleich stark sind, so erkennt man leicht, dass in Fig. 4b P_1 bedeutend stärker sein muss als P_2 , denn in jedem der beiden Fälle ist das Verhältnis der Gesamtenergie, welche in die Richtungen S' und S'' gestreut wird, in erster Näherung die gleiche (nämlich wenn man von geringen, durch verschiedene Absorption hervorgerufenen Effekten absieht).

Während aber im Falle der Fig. 4a die in die Richtungen S' und S'' gestreuten Energien auf annähernd gleiche Flächen verteilt werden, ist in Fig. 4b P_2 um ein Vielfaches grösser als P_1 , womit gezeigt ist, wie der Effekt zustande kommt.

Die Anwendung auf Hydratcellulosepräparate ergab Aufnahmen, wie sie in Fig. 11 und 12 dargestellt sind. Sie wurden mit durch Nickelfolie gefilterter Kupferstrahlung aufgenommen. Man hat bei Betrachtung der Diagramme durchaus den Eindruck, als ob ein neuer scharfer Interferenzpunkt auftreten würde. Die genaue Untersuchung (Goniometrierung und Vermessung) legte zunächst nahe, den Punkt als die Reflexion erster Ordnung einer Ebene aufzufassen, dessen zweite Ordnung A_0 ist. In der vorangegangenen vorläufigen Mitteilung¹⁾ wurde dies als eine plausible Möglichkeit diskutiert. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, dass erst durch eine spezielle Untersuchung festgestellt werden sollte, ob dieser Punkt nicht etwa durch eine Verunreinigung der Substanz oder der Strahlung zustande komme.

Zur endgültigen Klärung dieses Punktes wurden monochromatische Aufnahmen unter Verwendung der Fokussiermethode hergestellt, indem wir die Cu -Strahlung zunächst an Zuckerkristallen reflektierten²⁾. Wie Fig. 13 zeigt, tritt bei dieser Versuchsanordnung der fragliche Punkt nicht mehr auf, wodurch erwiesen ist, dass es sich hier um ein Bremsstrahlenphänomen handelt. Die Angaben über den Elementarkörper bleiben von dieser Feststellung unberührt.

β) Exakte Bestimmung der Kristallitlagen.

In der vorliegenden Anisotropieklasse 4 (mit $n=2$) sind, wie erwähnt (S. 415), bei einfacher Struktur nur zwei oder eine Kristallitlage möglich, da die digonale Achse der Kristallite parallel zu einem statistischen Symmetrieelement der Anisotropieklasse liegt.

Da wir nun wissen, dass die Kristallite monoklin sind, entscheidet sich die Alternative für die Anzahl von zwei Kristallitlagen, denn man braucht zwei monokline Gitter, um bei dieser Lage aus ihnen die statistische Symmetrie der Anisotropieklasse aufzubauen.

Für die Orientierung der Gitter relativ zu unserem Koordinatensystem, wissen wir bereits, dass die $\frac{1}{D}$ -Vektoren der Äquatorebenen

¹⁾ K. WEISSENBERG, Naturwiss. 17, 181. 1929. ²⁾ Die monochromatischen Aufnahmen konnten wir im röntgenographischen Laboratorium der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen a. Rh. durchführen, wofür wir den Herren K. H. MEYER, H. MARK und G. v. SUSICH an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen wollen.

in die XY -Ebene fallen müssen. Der Vektor A_0 liegt dabei annähernd parallel zur Foliennormalen. Zur genauen Kennzeichnung muss die Frage erörtert werden, ob das Interferenzmaximum von A_0 einfach oder zusammengesetzt ist. Durch Anwendung des Rationalitätsgesetzes sind die Winkel zwischen den Vektoren A_0 , A_3 und A_4 bekannt, und da nun die Interferenzmaxima von A_3 und A_4 in Fig. 1a und 1b annähernd den gleichen Winkelbereich überdecken, so ist das

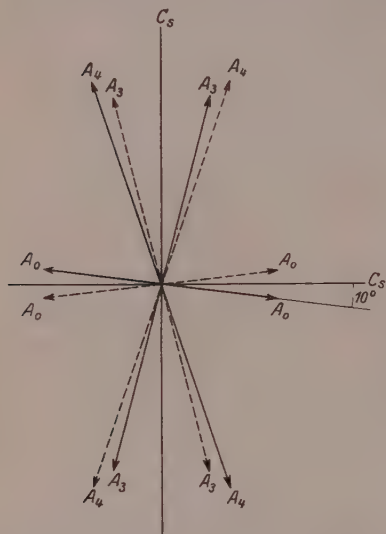


Fig. 5. Die reziproken Gitter der beiden Kristallitlagen in der Folie. Die voll ausgezogenen Pfeile bilden zusammen eine Gitterlage, die gestrichelten Pfeile die spiegelbildlich gelegene.

stallitanordnung alle experimentellen Ergebnisse, z. B. die Fig. 8, zwanglos erklärt.

Es soll kurz diskutiert werden, inwieweit die gegebene Erklärung Anspruch darauf erheben kann, als einzige Deutung zu gelten.

Man kann nicht verneinen, dass vielleicht auch eine andere quadratische Form existiert, welche mit den experimentell gefundenen $\frac{1}{D}$ -Werten und dem Ergebnis der röntgenographischen Goniometrierung im Einklang steht; wohl aber kann gesagt werden, dass alle

nur möglich, wenn der Winkel zwischen den, zu je einer Kristallitlage gehörigen Vektoren A_3 und A_4 durch die statistische Spiegelebene (xz -Ebene) annähernd halbiert wird. Damit ist die Lage von A_0 festgelegt, und zwar ergibt sich, dass der A_0 -Vektor mit der X -Achse einen Winkel von etwa 10° einschliesst. Dann ist die Lage des Gitters festgelegt. Fig. 5 stellt die XY -Ebene dar. Das reziproke Gitter ist in der beschriebenen Lage charakterisiert durch A_0 , A_3 und A_4 eingezeichnet (vollgezeichnete Pfeile). Durch Wirkung der statistischen Symmetrieelemente entsteht ein zweites Gitter (strichlierte Pfeile). Man erkennt leicht, dass diese nunmehr auch bezüglich der Kristallitlagen ziemlich genau festgelegte Kri-

Möglichkeiten, bei welchen den mit grosser Intensität reflektierenden Ebenen niedrige Indizierung zukommt, durchdiskutiert wurden, ohne dass sich ausser dem angegebenen ein zweites Gitter auffinden liesse. Eine Deutung, bei welcher den wenigen intensiv reflektierenden Ebenen höhere Indizierungen zukommen, hätte sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da eine Massenverteilung, bei welcher die Reflexe der dicht-belegtesten Ebenen fehlen, kaum denkbar ist. Es ist aber höchst auffallend, dass die drittdichtest belegte Ebene (siehe Fig. 2) in den Röntgendiagrammen überhaupt nicht auftritt. Für dieses sonderbare Verhalten bei mercerisierter Cellulose können wir derzeit keine ausreichende Erklärung geben, und wir halten es daher für möglich, dass das oben vorgeschlagene Gitter noch modifiziert werden muss. Wirkliche Sicherheit wird man wohl erst erlangen, wenn man den Deformationsmechanismus aufgeklärt und verschiedene und besser orientierte Deformationsstrukturen untersucht hat. Wir haben deshalb hier die Methode ausführlich erläutert, um die Kritik zu ermöglichen, wie weit derzeit das angegebene Gitter als experimentell gestützt gelten kann.

γ) Die alte quadratische Form.

Zum Schluss wollen wir noch unsere Ergebnisse vergleichen mit der bisher von allen Forschern verwendeten und seinerzeit von M. POLANYI auf Grund gewöhnlicher Faserdiagramme aufgestellten quadratischen Form¹⁾. Sie lautet in der durch R. O. HERZOG und W. JANCKE modifizierten Form²⁾:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0.0092k^2 + 0.00189k^2 + 0.00554l^2$$

(wobei für λ bereits die Wellenlänge der Cu-K-Strahlung eingesetzt ist).

Die Achsen des rhombischen Elementarkörpers sind:

$$a = 8.025$$

$$b = 8.84$$

$$c = 10.35$$

Der Elementarkörper enthält vier Formelgewichte, wenn wir eine Dichte von 1.46 zugrunde legen.

Diese Dichte kann aber mit der oben bestimmten Dichte von Hydratcellulose von 1.52 nicht in Einklang gebracht werden, denn,

¹⁾ M. POLANYI, Naturwiss. 9, 288. 1921. ²⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, loc. cit.

wie auf S. 421 ausgeführt, kann eine Abweichung der tatsächlichen, d. h. den Kristalliten zukommenden, von der gefundenen Dichte nur nach grösseren Werten zu liegen.

Die angegebene quadratische Form konnte die experimentell gefundenen $\frac{1}{D}$ -Werte recht gut wiedergeben¹⁾, mit Ausnahme des $\frac{1}{D}$ -Wertes des sehr wichtigen Punktes A_0 , der sich nicht einreihen lässt.

Es wurde in Fig. 6 das Vektorentripel A_0 , A_3 und A_4 für das neue und das alte Gitter dargestellt. Aus Fig. 6b entnehmen wir:

1. Die Ebenen A_3 und A_4 stehen aufeinander senkrecht.

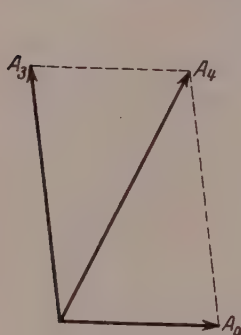


Fig. 6a.

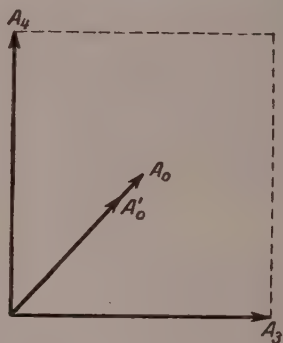


Fig. 6b.

Fig. 6a und 6b. Vektorentripel von A_0 , A_3 und A_4 im neuen und alten Gitter. In Fig. 6b entspricht A'_0 dem experimentell gefundenen $\frac{1}{D}$ -Wert, A_0 dem berechneten.

2. A_0 schliesst mit A_3 und A_4 Winkel ein, die nicht weit von 45° abweichen.

Beide Aussagen stehen im Widerspruch zu unseren experimentellen Ergebnissen (siehe S. 416).

Es wurde versucht, durch Verdopplung einer der beiden Achsen der POLANYISCHEN quadratischen Form bessere Übereinstimmungen mit den Experimenten zu erzielen. Dadurch kann wohl erreicht werden, dass der Punkt A_0 nun in die quadratische Form passt¹⁾, aber Vorschläge dieser Art sind natürlich mit den gefundenen Winkelbeziehungen ebenso unvereinbar wie der POLANYISCHE.

¹⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, loc. cit.

IV. Zusammenfassung.

1. Methode.

Zur Überprüfung des Translationsgitters von mercerisierter Cellulose wurden zwei experimentelle Methoden ausgebildet, welche allgemein gestatten, die Gitterbestimmung polykristalliner Aggregate mit erhöhter Sicherheit durchzuführen. Es sind dies:



Fig. 7.

Höher orientiertes Präparat senkrecht zur Folienebene durchleuchtet.

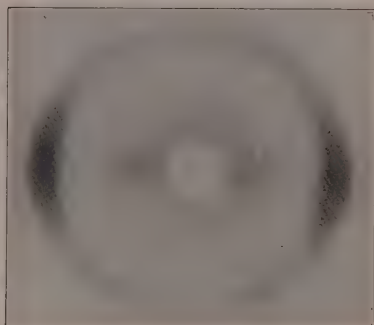


Fig. 8.

Höher orientiertes Präparat senkrecht zur Folienebene durchleuchtet.

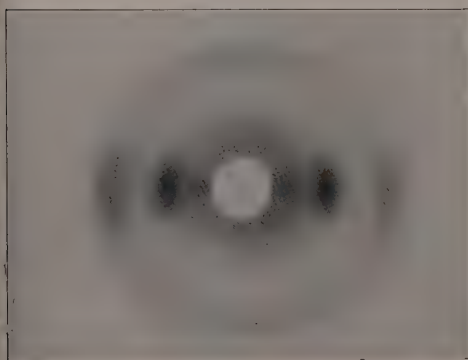


Fig. 9.

Höher orientiertes Präparat parallel zur Folienebene senkrecht zur Längsdehnungsrichtung durchleuchtet.



Fig. 10.

Höher orientiertes Präparat parallel zur Längsdehnungsrichtung durchleuchtet.



Fig. 11.

Fokussierende Aufnahme eines mercerisierten Ramiefaserbündels. Durchleuchtung parallel der Faserachse.



Fig. 12.

Fokussierende Aufnahme eines höher orientierten Präparates. Durchleuchtung parallel der Längsdehnungsrichtung.



Fig. 13.

Fokussierende Aufnahme eines höher orientierten Präparates unter Anwendung monochromatischer Strahlung. Durchleuchtung parallel der Längsdehnungsrichtung.

1. Herstellung einer Kristallitanordnung der Anisotropieklasse 4: In Filmen aus gefällttem Cellulosexanthogenat konnte durch Dehnen in zwei aufeinander senkrechten Richtungen (und eventuellem zusätzlichem Walzen und Pressen) und nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure ein Präparat von mercerisierter Cellulose mit einer Kristallitanordnung der Anisotropieklasse 4 (mit $n=2$) erzeugt werden.

2. Fokussierung von Interferenzen, welche nahe am Durchstoss-punkt liegen.

Indem man das Präparat in Richtung des einfallenden bzw. des austretenden Strahls lang (etwa 1 bis 2 cm) gestaltet, gelingt es, die Intensität von Interferenzen, welche nahe am Durchstoss-punkt liegen, um ein bis zwei Grössenordnungen zu erhöhen. Es muss aber ausdrücklich davor gewarnt werden, die Methode anders als unter Anwendung streng monochromatischer Strahlung zu verwenden; wird nämlich die Bremsstrahlung nicht ausgeschaltet, so werden durch sie leicht neue Interferenzen vorgetäuscht¹⁾

2. Ergebnisse.

a) Die Kristallitanordnung. In den oben gekennzeichneten Präparaten liegt eine einfache reale Kristallitanordnung der Anisotropieklasse 4 ($n=2$) vor, d. h. alle im Präparat maximal vertretenen Kristallitlagen gehen aus einer einzigen, lediglich durch Wirkung der statistischen Symmetrieelemente hervor. In erster Näherung kann die Kristallitanordnung wie bei einem Kristallzwilling (mit der Folien-ebene als „Zwillingsebene“) durch zwei zur Folienebene spiegelbildliche Kristallitlagen monokliner Kristallite beschrieben werden. Die Folien-ebene ist kristallographisch dadurch gekennzeichnet, dass sie zur Zone der digonalen Achse des Gitters gehört und mit der Ebene A_0 einen kleinen Winkel (etwa 10°) einschliesst. Die exakte Bestimmung der Kristallitanordnung soll in einer folgenden Veröffentlichung durchgeführt werden.

b) Das Translationsgitter. In erster Näherung können über das Translationsgitter folgende Aussagen gemacht werden: A_0 , A_3 und A_4 sind wahrscheinlich einzigartige Ebenen im Gitter. Der Winkel zwischen A_3 und A_4 liegt zwischen 20° bis 45° . Der Winkel zwischen A_0 und A_3 bzw. A_4 ist grösser als 45° . Das Translations-gitter hat rhombische oder monokline Symmetrie.

¹⁾ Vgl. hierzu K. WEISSENBERG, Naturwiss. (im Druck).

Unter Heranziehung des Rationalitätsgesetzes lassen sich diese Aussagen weiter verschärfen. Man findet ein monoklines Gitter, welches entweder als Basis-flächenzentriert¹⁾ mit acht Molekülen pro Zelle²⁾ oder als einfach-primitiv mit vier Molekülen pro Zelle beschrieben werden kann. In letzterem Falle ergeben sich für Achsen und Achsenwinkel folgende Werte:

$$\begin{aligned} a &= 8.89 \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 8.04 \text{ \AA} & \beta &= 90^\circ \\ c &= 10.35 \text{ \AA} & \gamma &= 64^\circ 30'. \end{aligned}$$

Der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen a. Rh., insbesondere den Herren K. H. MEYER, H. MARK und G. v. SUSICH möchten wir für wertvolle Unterstützungen und die erwiesene Gastfreundschaft auf das herzlichste danken.

Der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir auch an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

¹⁾ Wenn als Basis die diatrophe Ebene (001) bezeichnet wird (vgl. S. 410, Fußnote). ²⁾ Dieses Gitter wurde in der Abhandlung Naturwiss. 17, loc. cit., beschrieben.

Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose. III.

Von

H. Mark und G. v. Susich.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 5. 29.)

Man kann aus Tunicin und aus *B*-Cellulose geregelte Präparate erhalten, die der Ringfaserstruktur — (101) parallel der Folienebene — bzw. der einfachen Faserstruktur — [010] parallel der Dehnungsrichtung — nahestehen und deren Diagramme sich mit der monoklinen quadratischen Form der Cellulose in Einklang befinden.

In zwei vorangegangenen Mitteilungen¹⁾ über denselben Gegenstand wurde gezeigt, dass die präparativ-chemischen Befunde von HAWORTH und FREUDENBERG vereinigt mit dem röntgenoptischen Tatsachenmaterial ein brauchbares Modell für die Cellulosestruktur liefern. Nicht nur die Ablenkungswinkel der vermessbaren 24 Interferenzpunkte des Faserdiagramms, sondern, wie dies ausführlich K. R. ANDRESS²⁾ gezeigt hat, auch die beobachteten Intensitäten sind in guter Übereinstimmung mit den quantitativ berechneten Werten. Es waren also alle damals erreichbaren Tatsachen in Einklang mit dem Hauptvalenzkettenmodell der Cellulose. Eine weitere Möglichkeit, die Richtigkeit dieser Anschauung zu prüfen, ist noch durch höher orientierte Cellulosepräparate gegeben, wie dies bei stark gedehntem Kautschukfilm geschehen war³⁾. Damals angestellte Versuche, solche Cellulosepräparate darzustellen, fielen jedoch negativ aus⁴⁾.

Nun hatte inzwischen K. WEISSENBERG, dem man die systematische Theorie der Anisotropieklassen verdankt⁵⁾, im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie die Anregung zu ebensolchen Versuchen gegeben. HERZOG und JANCKE⁶⁾ gelang es in der Tat, bei der nativen Cellulose, bei der Hydratcellulose und beim Seidenfibroin positive

¹⁾ K. H. MEYER und H. MARK, Berl. Ber. **61**, 593. 1928. Z. physikal. Chem. (B) **2**, 115. 1929. ²⁾ K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. **136**, 279. 1928. (B) **2**, 380. 1929.

³⁾ Kolloid-Ztschr. **46**, 11. 1928. Vgl. auch die von MIE und HENGSTENBERG an den STAUDINGERSchen hochpolymeren Verbindungen durchgeführten Messungen.

⁴⁾ J. J. TRILLAT, C. r. **188**, 1246. 1929. ⁵⁾ Ann. Physik **69**, 409. Seit dieser Arbeit hat Herr WEISSENBERG wiederholt darauf hingewiesen, wie wichtig die Herstellung höher orientierter Präparate für die Sicherheit der Gitterbestimmung der Cellulose wäre. ⁶⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. Physik **52**, 755. 1929.

Effekte festzustellen. Die Gitterbestimmung der Hydratcellulose mit Hilfe höher orientierter Präparate wurde in der vorstehenden, ausführlichen Arbeit von BURGENT und KRATKY gegeben¹⁾. Wir fanden bei ähnlich angestellten Versuchen, dass sich Tunicin für höhere Regelung besonders gut eignet und haben daher mit Hilfe solcher Präparate eine weitergehende Prüfung der Struktur der nativen Cellulose unternommen.

Tunicin ist tierische Cellulose und wurde zuerst von HERZOG und GONELL²⁾ röntgenographisch untersucht, wobei Übereinstimmung mit den Röntgenogrammen von pflanzlicher Cellulose (Ramie, Baumwolle usw.) nachgewiesen wurde. Die Fig. 1a zeigt das bekannte Cellulosefaserdiagramm (Ramie) und Fig. 1b das — bereits höher



Fig. 1a.

Pflanzliche Cellulose (Ramie).

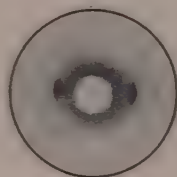


Fig. 1b.

Tierische Cellulose (Tunicin).

orientierte Diagramm — von Tunicin³⁾. Unsere Ausgangspräparate sind aus den Mänteln von *Phalusia mamillata* nach dem Reinigungsverfahren von E. SCHMIDT und G. MALYOTH⁴⁾ dargestellt. Herrn Prof. E. SCHMIDT, München, möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung der Präparate bestens danken.

Trocknet man eine Tunicindecke und durchstrahlt sie in drei aufeinander senkrechten Richtungen, so erhält man die Fig. 2 d. q. s.

¹⁾ Eine im wesentlichen identische Struktur hat K. R. ANDRESS aus dem Faserdiagramm aufgefunden und in Freiburg vorgetragen. ²⁾ R. O. HERZOG und W. GONELL, Z. physiol. Chem. 141, 63, 1924. ³⁾ Wir bemerken, dass das Diagramm der Fig. 1a 5 Minuten und das Diagramm der Fig. 1b 12 Minuten (Phönix-Röhre, Cu-Antikathode, 55 KV, 10 Milliamp.) exponiert wurde, und dass man mit offenen Elektronenröhrchen (z. B. nach Ott-Seimayr oder Seemann-Philipps) bei 40 Milliamp., 50 KV, Cu-Strahlung bereits in 2 bis 3 Sekunden brauchbare Aufnahmen bekommt. Selbstverständlich sind die stärkeren Interferenzen der Cellulose unter solchen Verhältnissen am Leuchtschirm deutlich sichtbar. Alle Diagramme haben wir auf Agfa Röntgen-Zahnfilm hergestellt. Herrn Prof. J. EGGERT möchten wir für seine Hilfe bei der Beschaffung dieses ausgezeichneten Aufnahmematerials bestens danken.

⁴⁾ E. SCHMIDT und G. MALYOTH, Berl. Ber. 57, 1834, 1924.

aus denen sich ergibt, dass die Cellulosekristallite darin bereits orientiert sind, und dass Tunicin eine Ringfaserstruktur¹⁾ besitzt, bei der die (1 0 1)-Ebene mit der Deckenebene ziemlich scharf zusammenfällt. Diese Präparate zeigen dieselbe Orientierung, wie die jetzt im Handel viel verwendeten Cellophanfilme, welche ebenfalls eine Ringfaserstruktur, und zwar die der mercerisierten Cellulose aufweisen.

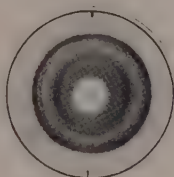


Fig. 2d.

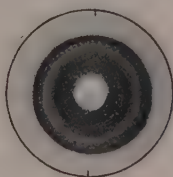


Fig. 2q.

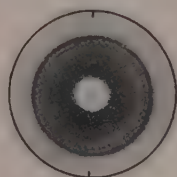


Fig. 2s.

Tunicindecke.

d = Parallel der Deckenebene durchstrahlt.

q = „ „ „ jedoch senkrecht zu d durchstrahlt.

s = Senkrecht zur Deckenebene durchstrahlt.

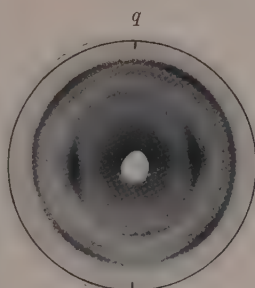


Fig. 3d.

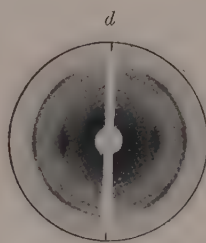


Fig. 3q.



Fig. 3s.

Gedehntes Tunicin.

q = Querrichtung (in der Ebene senkrecht zu d liegend).

d = Dehnungsrichtung.

s = Senkrecht zur Filmebene.

Wählt man ein gut dehnbares Tunicinpräparat und dehnt es vor dem Trocknen zu einem länglichen Film, so erhält man, ähnlich wie bei sehr stark gedehntem Kautschuk, höher orientierte Präparate, deren Röntgenogramme bei der Durchstrahlung in drei aufeinander senkrechten Richtungen in den Fig. 3 d , q , s wiedergegeben sind. Die

¹⁾ K. WEISSENBERG, Z. Physik 8, 20. 1921.

dabei beobachteten Interferenzen lassen sich sowohl nach ihrer Lage, wie auch nach ihren Intensitäten mit der in der Fig. 4 dargestellten geregelten Anordnung der Micelle im Tunicin unter Zugrundelegung des früher angenommenen Elementarkörpers erklären. Es kommen darin zwei Kristallitlagen 1 und 2 vor, von denen aber — das lehren die Intensitäten — die eine (1) vorwiegend ist. Beide sind, da die Folienebene eine Symmetrieebene ist, auch in ihrer spiegelbildlichen

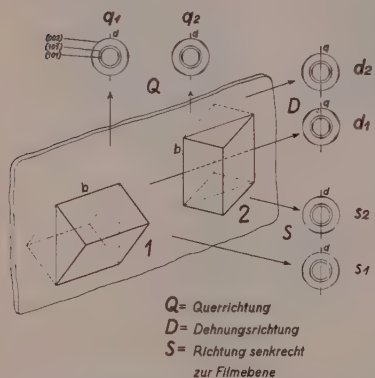


Fig. 4. Schematische Darstellung der Kristallitlagen im gedehnten Tunicin.

Kristallitlagen in der Filmebene; sie stehen jedoch, abgesehen von einer gewissen Streuung, aufeinander senkrecht (vgl. Fig. 4).

Die — aus zwei spiegelbildlichen Einzellagen bestehende — Kristallitlage 1 liefert bei der Durchstrahlung parallel der Dehnungsrichtung D ein Diagramm vom Typus d_1 :

- (1 0 1) am Äquator,
- (0 0 2) unter etwa 45° oben und unten,
- (1 0 $\bar{1}$) an den beiden Polen.

Die ebenfalls doppelt belegte Kristallitlage 2 ergibt bei der gleichen Durchstrahlung ein ideales Diagramm:

- (1 0 1) am Äquator,
- (0 0 2) fehlt,
- (1 0 $\bar{1}$) fehlt.

In Wirklichkeit liegt natürlich keine ideale Orientierung vor, sondern es sind folgende Abweichungen zu berücksichtigen:

Lage vorhanden [Anisotropieklasse IV nach K. WEISSENBERG¹⁾].

Zur quantitativen Deutung der Diagramme wollen wir zunächst das Auftreten der wichtigsten Netzebenen — die Interferenzen (1 0 1), (1 0 $\bar{1}$) und (0 0 2), deren Intensitäten im Faserdiagramm im Verhältnis von etwa 25:15:100 stehen — betrachten und finden, dass bei beiden Kristallitlagen die (1 0 1)-Ebene mit einer Streuung von etwa $\pm 20^\circ$ in der Filmebene liegt. Demnach liegen auch die beiden b -Achsen (Faserachsen) der zwei

¹⁾ K. WEISSENBERG, Ann. Phys. 69, 409. 1921.

1. Es sind beide Lagen um die b -Achse gedreht zu denken. Bei der Lage 1 ergibt dies für alle drei Ebenen $(1\ 0\ 1)$, $(1\ 0\ \bar{1})$ und $(0\ 0\ 2)$ eine Streuung längs der Interferenzkreise, wie sie in Fig. 3 d auch tatsächlich vorhanden ist. Bei der Lage 2 hat eine solche Drehung zur Folge, dass $(1\ 0\ \bar{1})$ und $(0\ 0\ 2)$ auch am Äquator auftreten können (vgl. das Diagramm d_2 der Fig. 4).

2. Die b -Achsen der beiden Lagen selbst erfüllen gewisse Kegel, deren Achsen aufeinander annähernd senkrecht stehen. Hierbei resultiert für alle Interferenzen eine Verschmierung der Punkte auf den ihnen zugehörigen Kreisen. Wenn die beiden Lagen 1 und 2 gleichstark vertreten sind, so ergibt die Superposition ihrer theoretischen Diagramme das reale Diagramm, man sieht, dass es mit dem experimentell gefundenen (Fig. 3 d) übereinstimmt, wobei man aus den Verschmierungen längs der Interferenzkreise die vorhandenen Streuungen abschätzen kann.

Zur weiteren Prüfung der angenommenen Regelung überlegen wir, welches Diagramm zu erwarten ist, wenn man in der Querrichtung¹⁾ Q bestrahlt. Bei dieser Durchleuchtung vertauschen 1 und 2 ihre Rollen. Jetzt gibt 1 (vgl. Fig. 4) ein Diagramm vom Typus q_1 und 2 eines von der Form q_2 . Das Gesamtdiagramm muss also mit dem früheren im wesentlichen übereinstimmen. Der Vergleich der Fig. 3 d mit der Fig. 3 q zeigt, dass dies in der Tat zutrifft. Es ist jedoch ein auffälliger Unterschied zwischen beiden Figuren vorhanden, während bei Fig. 3 d $(0\ 0\ 2)$ in vier Maximis auftritt, lassen sich bei Fig. 3 q deutlich sechs beobachten, nämlich zu den unter 45° befindlichen noch zwei am Äquator. Dies besagt, dass die Lage 1 stärker betont ist als 2, weil ihre Streuanteile diese Interferenz verursachen. Entsprechend der grösseren Häufigkeit von 1 ist jetzt auch der Äquatorpunkt von $(1\ 0\ \bar{1})$, verglichen mit der Polreflexion, intensiver als in Fig. 3 d .

Man kann diese Intensitätsverhältnisse der Diagramme natürlich zu genaueren Schlüssen über die Polfigur beider Lagen benutzen, wir wollen aber an dieser Stelle hierauf nicht näher eingehen und dies einer späteren Mitteilung überlassen, in der auch der Mechanismus der Entstehung dieser Regelung experimentell eingehender studiert werden soll. Wir möchten bei dieser Gelegenheit betonen, dass man bei allen derartigen Aufnahmen sorgfältig darauf achten muss, dass

¹⁾ Diese Bezeichnung ist der bei den Metallfolien üblichen angepasst.

die Präparate eben sind und gut justiert werden, schon geringe Fehler in der Justierung oder durch das Dehnen hervorgerufene Ungleichmässigkeiten ergeben für die Auswertung unbrauchbare Bilder.

Durchleuchtet man endlich senkrecht zur Filmebene (Richtung S), so kommt $(1\ 0\ 1)$ nicht zur Reflexion, während — wenn die Dehnungsrichtung des Präparats vertikal steht — $(1\ 0\ \bar{1})$ von der Lage 1 am Äquator und von der Lage 2 am Pol des Diagramms erscheint; dadurch aber, dass die bereits erwähnte ziemlich grosse Streuung der zwei Lagen vorhanden ist, erscheint die Interferenz $(1\ 0\ \bar{1})$ am ganzen DEBYE-SCHERRER-Kreis fast mit der gleichen Intensität, und auch $(0\ 0\ 2)$ wird — in verringerter Stärke natürlich — sichtbar, wie man dies an der Fig. 3 s erkennen kann.

Zur weiteren Prüfung der Richtigkeit unserer Annahme und des ihr zugrunde liegenden Cellulosegitters haben wir WEISSENBERG-Aufnahmen dieser orientierten Präparate gemacht. Die Fig. 5 zeigt eine solche Aufnahme, bei der um die Querrichtung gedreht wurde; ausgeblendet war der Äquator, Ausgangsstellung war die Durchleuchtung parallel zur Dehnungsrichtung¹⁾. Zunächst finden wir links beginnend sehr stark, d. h. von beiden Lagen herrührend, $(1\ 0\ 1)$, das

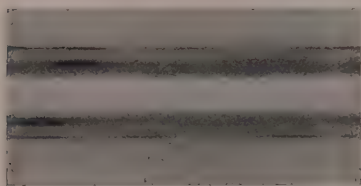


Fig. 5. Gedehtes Tunicin: WEISSENBERG-Aufnahme. Gedreht um Querrichtung.

erst nach 180° wiederkehrt und, wie zu erwarten, parallel der Filmebene liegt; die Streuung von $(1\ 0\ 1)$ aus dieser Ebene lässt sich hier quantitativ zu $\pm 20^\circ$ ablesen. Unmittelbar ausserhalb, d. h. unter etwas grösserem Ablenkungswinkel als $(1\ 0\ 1)$ ist sehr schwach $(1\ 0\ \bar{1})$ vorhanden, herrührend von den extrem — d. h. um 90° — gestreuten Anteilen der Lage 2. Noch weiter aussen erkennt man ein ausgeprägtes Maximum von $(0\ 0\ 2)$, wie es von den um 45° gestreuten Anteilen der Lage 1 vorherzusehen ist. Bei Drehung des Präparats muss im Abstand von etwa 45° $(0\ 0\ 2)$ von der Lage 2 kommen, dann nach etwa 90° $(1\ 0\ \bar{1})$ von der bevorzugten Lage 1, und endlich wieder nach etwa 135° $(0\ 0\ 2)$ von der Lage 2, und zwar alle drei Maxima mit mässiger Intensität. Dass $(0\ 0\ 2)$ ausserhalb $(1\ 0\ 1)$ — also bei derselben Präparatstellung — relativ stark auftritt, zeigt wieder qualitativ, dass

¹⁾ Die Ausgangsstellung liegt bei der Fig. 5, 6 und 8 ganz links, 1 mm auf der Reproduktion entspricht einer Drehung des Präparates um 3.7° .

die Lage 1 gegenüber 2 bevorzugt ist. Eine quantitative Auswertung dieser Diagramme müsste allerdings die durch die Blättchenform der Präparate bedingten Effekte berücksichtigen, was einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben soll.

Schliesslich haben wir noch, um keine Prüfungsmöglichkeit ausser acht zu lassen und um von möglichst vielen Seiten Anhaltspunkte für die Regelung zu gewinnen, ein WEISSENBERG-Diagramm gemacht, bei dem um die Dehnungsrichtung gedreht wurde; ausgeblendet war der Äquator; Ausgangslage war die Durchstrahlung in der Querrichtung (Fig. 6). Zunächst finden wir links wieder (101) , aber mit grösserer Streuung als früher und daher weniger intensiv. Ausserhalb (101) treten jetzt $(10\bar{1})$ und (002) so gut wie gar nicht auf, weil sie an dieser Stelle von der Streuung der schwächeren Lage 2 herrühren, also weniger intensiv sein müssen als in Fig. 5.

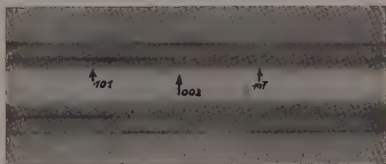


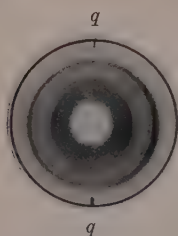
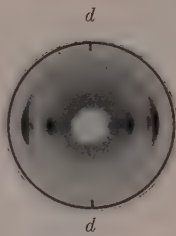
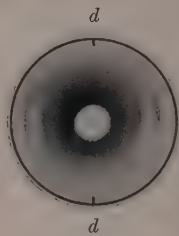
Fig. 6. Gedehtes Tunicin: WEISSENBERG-Aufnahme. Gedreht um Dehnungsrichtung.

Nach etwa 45° erscheint erwartungsgemäss (002) von dem gestreuten Anteil der Lage 1, nach etwa 90° $(10\bar{1})$ der Lage 2 und nach 135° wiederum (002) derselben Lage.

Die mitgeteilten Diagramme und ihre Auswertung zeigt, dass sich die bisher beschriebenen Regelungen der nativen Cellulose durch das angenommene Gitter erklären lassen. Bemerkenswert erscheint uns, dass die als Folienebene ausgezeichnete Ebene mit (101) und nicht, wie man zunächst erwarten sollte, mit (002) zusammenfällt. Zum näheren Verständnis dieser Tatsache wird es nötig sein, den Mechanismus der Deformation selbst noch eingehender zu studieren und wenn möglich noch andersartige Regelungen der nativen Cellulose herzustellen, insbesondere das Verhältnis der Häufigkeit der beiden Kristallitlagen zu variieren. Erst wenn man eine einzige unabhängige Lage realisiert hat, ist der höchste in der Methodik gelegene Sicherheitsgrad erreicht.

Wir haben daher unsere Versuche auch auf biosynthetische Cellulose (*B-Cellulose*) ausgedehnt, die wir ebenfalls Herrn Prof. E. SCHMIDT verdanken. Fig. 7*d*, *q* und *s* zeigen die erhaltenen Bilder. Aus Fig. 7*d* — parallel der Dehnungsrichtung bestrahlt — geht hervor, dass die Streuung um die *b*-Achse der Lage 1 sehr gross ist, was aus dem weiten Bogen von (101) und an dem Fehlen der 45° -Maxima von (002)

zu erkennen ist; Fig. 7 *q* — Durchleuchtung parallel der Querrichtung — zeigt, dass die Lage 2 hier so gut wie ganz fehlt, weil (0 0 2) nur am Äquator, also von der Lage 1 auftritt und unter 45° nicht

Fig. 7 *d*.Fig. 7 *q*.Fig. 7 *s*.

Gedehnte *B*-Cellulose.

vorkommt. Fig. 7 *s* endlich zeigt ebenfalls das Fehlen der Lage 2, weil die Kreisbogen (1 0 1) und (0 0 2) gegen die Pole verschwinden.

In der *B*-Cellulose ist also nur eine Lage vorhanden, diese allerdings mit erheblich grösserer Streuung um die *b*-Achse als beim Tunicin. Um dies zu prüfen, wurde noch eine WEISSENBERG-Aufnahme unter folgenden Bedingungen gemacht: gedreht um Quer-



Fig. 8. Gedehnte *B*-Cellulose; WEISSENBERG-Aufnahme. Gedreht um Querrichtung.

richtung; Äquator ausgeblendet; Durchstrahlung bei der Ausgangslage in der Dehnungsrichtung (Fig. 8). Wir finden an derselben Stelle — d. h. miteinander keinen Winkel einschliessend — (1 0 1), (1 0 $\bar{1}$) und (0 0 2) mit einem dem Faserdiagramm angenäherten Intensitätsverhältnis. Dies rührt von der grossen — bereits aus 7 *d* ab-

geleiteten — Streuung um die *b*-Achse her. Die übrigen in den Fig. 5 und 6 vorhandenen Reflexe von (0 0 2) und (1 0 $\bar{1}$), die der Lage 2, fehlen hier völlig, hingegen tritt unter 90° (0 4 0) deutlich auf.

Es gelingt also, beim Tunicin eine höhere Orientierung mit zwei Lagen und relativ geringer Streuung zu erzeugen, die sich von einer Ringfaserstruktur nach (1 0 1) ableitet, bei der *B*-Cellulose hingegen erhält man eine einzige Lage mit grosser Streuung unter Annäherung an die einfache Faserstruktur nach [0 1 0]. Eine Regelung mit bloss einer Lage und mit geringer Streuung ist uns bisher noch nicht gelungen.

Nach der Fokussierungsmethode von K. WEISSENBERG¹⁾ erhält man häufig in der nahen Umgebung des Durchstosspunktes Interferenzpunkte oder Ringe, die mit der angenommenen quadratischen Form nicht wiedergegeben werden können. Wir haben diese Erscheinungen bei der nativen Cellulose genauer untersucht und gefunden, dass sie bei Aufnahmen mit monochromatisierten (an Kalkspat reflektierten) Strahlen nicht auftreten²⁾. Bei nicht monochromatisierter Strahlung ändern sich Durchmesser und Schärfe dieses Ringes durch Veränderung der Röhrenspannung und ihr Durchmesser blieb unter gleichen Betriebsverhältnissen beim Übergang von *Cu*- zu *Fe*-Strahlung konstant. Daraus geht hervor, dass diese Interferenzen der Bremsstrahlung und nicht der monochromatischen Strahlung zuzuschreiben sind. Abgesehen von den bereits früher beschriebenen³⁾ diffusen Interferenzen in unmittelbarer Nähe des Durchstosspunktes, die auch bei monochromatisierten Strahlen auftreten, konnten wir bisher keine „inneren Interferenzen“ auffinden, doch scheint uns die Notwendigkeit einer genauen Absuchung der Umgebung des Durchstosspunktes durchaus gegeben und wir wollen sie mit langwelligen Röntgenstrahlen (z. B. AlK_{α}) demnächst durchführen.

Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, dass man bei geeigneter Behandlung von Cellulosepräparaten⁴⁾ Diagramme erhalten kann, bei denen die Intensitäten längs der Schichtlinien sehr deutlich verschmiert sind. Dies deutet darauf hin, dass man relativ starre lineare Gitter vor sich hat, die bei der Behandlung in sich ungeändert bleiben, gegeneinander aber wesentlich verschoben werden können. Die starke Persistenz der Faserstruktur der Cellulose bei chemischer Einwirkung, die darin besteht, dass die Anisotropieklasse bei geeigneter Form der Reaktion immer erhalten bleibt, und dass auch die Periode auf der Faserrichtung häufig⁵⁾ nahe der ursprünglichen liegt, ist eine verwandte Erscheinung. Beide Tatsachen werden verständlich, wenn man das Hauptvalenzkettenmodell der Cellulose zugrunde legt.

¹⁾ K. WEISSENBERG, Naturwiss. 17, 181. 1929 sowie eine zweite im Druck befindliche Mitteilung. ²⁾ In Übereinstimmung mit den Befunden der Herren

BURGENI, KRATKY und WEISSENBERG bei der Hydratcellulose. ³⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Naturwiss. 15, 618. 1928. H. MARK u. K. H. MEYER, Z. physikal. Chem. (B) 2, 119. 1929. ⁴⁾ K. R. ANDRESS, Z. physikal. Chem. (B) 4, 190. 1929.

⁵⁾ Z. B. bei der mercerisierten Cellulose, bei der KNECHTSchen Verbindung, bei der Acetylcellulose, bei der Methylcellulose, bei der Propionylcellulose. Starke Abweichungen liegen, wie schon erwähnt, bei der Nitrocellulose vor.

Spektroskopische und chemische Beiträge zu den Erscheinungen an der Grenze eines wässerigen Elektrolyten gegen den Gasraum bei hindurchgehender Entladung.

Von

W. R. Cousins.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 29.)

Bringt man bei der Elektrolyse von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Natronlauge die eine Elektrode in den (unter Minderdruck gehaltenen) Gasraum, so beobachtet man in der leuchtenden auf der Flüssigkeit aufsitzenden Gasschicht bei beiden Stromrichtungen das Bandenspektrum des Hydroxyls, bei Schaltung der im Gasraum befindlichen Elektrode als Anode ausserdem das Funkenspektrum des Sauerstoffatoms. Diese Beobachtungen erlauben die chemischen Veränderungen zu deuten, die F. HABER und A. KLEMENC 1914 bei dieser Arbeitsweise in der Flüssigkeit festgestellt haben.

I. Gegenstand der Untersuchung.

Die folgende Mitteilung knüpft an eine Untersuchung an, die F. HABER und A. KLEMENC¹⁾ 1914 über elektrochemische Reaktionen beim Durchgang des Stromes durch die Grenze des Gasraumes gegen den Elektrolyten mitgeteilt haben. In jener Untersuchung wurde starke Schwefelsäure der Elektrolyse in der Weise unterworfen, dass die eine Elektrode in üblicher Weise in die Flüssigkeit eingesenkt, die andere aber in den Gasraum oberhalb des Elektrolyten gebracht wurde. Es zeigten sich, wenn diese „Gaselektrode“ Kathode war, geringe, wenn sie Anode war, grosse Abweichungen vom FARADAYSchen Gesetz. Ein näheres Studium der Erscheinungen mit der Anode im Gasraum führte zu der Feststellung, dass in dem Elektrolyten bedeutende Mengen von Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$ und von CAROScher Säure H_2SO_5 auftraten, während Wasserstoffsuperoxyd, wenn überhaupt, dann nur in untergeordneter Menge vorhanden war. Zur Erklärung wurde angenommen, dass sich im Gebiet des Kathodenfalles, der auf der Schwefelsäure unmittelbar aufsitzt, unter der Wirkung der grossen dort vernichteten elektrischen Energie aus Wasserdampf ein Oxy-

¹⁾ F. HABER und A. KLEMENC, Z. Elektrochem. **20**, 485. 1914. Vgl. A. MAKOWETZKY, Z. Elektrochem. **17**, 217. 1911.

dationsmittel bildet, welches in die benachbarte kalte Schwefelsäure gelangt und sie oxydiert. Es wurde darauf hingewiesen, dass die Verteilung des gebundenen oxydierenden Sauerstoffs in der Lösung — in relativ grösster Menge Überschwefelsäure, in geringerer Menge CAROSCHE Säure und nur untergeordnet Wasserstoffsuperoxyd — gegen die Bildung der CAROSCHEN Säure und Überschwefelsäure nach dem Mechanismus von WILLSTÄTTER und HAUENSTEIN, bzw. SCHMIDLEIN und MASSINI sprach, und der qualitative Nachweis augenblicklich reagierender Persäure beim Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure im Elektrolyten wurde gegen die Vorstellung einer primären Bildung einer hohen Oxydationsstufe des Schwefels im Gasraum geltend gemacht.

Herr A. KLEMENC¹⁾ hat diese Untersuchungen nach einer anderen Richtung fortgesetzt, indem er die Kathode in den Gasraum verlegte und Natur und Umfang der Reduktionserscheinungen gasanalytisch verfolgte. Über die Natur des Oxydationsmittels, welches bei Verlegung der Anode in den Gasraum entsteht und die Überschwefelsäure und CAROSCHE Säure hervorbringt, sind weitere Versuche meines Wissens nicht mitgeteilt worden. Die Herren FR. FICHTER und WILLEM BLADERGROEN²⁾ haben gelegentlich ihrer bemerkenswerten Beobachtungen über das Schwefeltetroxyd im Vorübergehen die Möglichkeit offen gelassen, dass diese Substanz bei den Ergebnissen von F. HABER und A. KLEMENC die Rolle eines Zwischenprodukts gespielt haben könnte.

Inzwischen ist ein Fortschritt durch die Entwicklung unserer spektroskopischen Kenntnisse möglich geworden. Wir wissen heutigen Tages über die Emissionsspektren des Hydroxyls, des Sauerstoffatoms und des Wasserstoffatoms ausreichend Bescheid und können feststellen, ob und welche von diesen drei Stoffen in der leuchtenden Gaschicht vorhanden sind, die unmittelbar auf dem Elektrolyten aufsitzen. Wir können auch feststellen, ob andere Linien oder Banden von dieser Schicht ausgesandt werden. Im folgenden wird nun gezeigt, dass in der Tat nur die Linien und Banden auftreten, welche sich von dem Radikal Hydroxyl und von dem Sauerstoffatom, und zwar vorzugsweise von dem einfach positiv geladenen Gasion O^+ herleiten. Damit wird die Auffassung der im Elektrolyten erscheinenden Stoffe

¹⁾ A. KLEMENC, Z. physikal. Chem. **130**, 378. 1927.
²⁾ FR. FICHTER und WILLEM BLADERGROEN, Helv. chim. Acta **10**, 559. 1927.

Überschwefelsäure und CAROSCHE Säure, soweit die Mengen das FARADAYSche Äquivalent überschreiten, als Einwirkungsprodukte der auf der Gasstrecke gebildeten Hydroxyle oder Sauerstoffatome auf Schwefelsäure zum mindesten sehr stark gestützt.

Ob das Radikal Hydroxyl oder das Sauerstoffatom bzw. das Gasion O^- beim Übertreten in die benachbarte Lösung der Schwefelsäure die Überschwefelsäure und die CAROSCHE Säure hervorbringen, soll nach Mitteilung der Versuche erörtert werden. Auszuschliessen ist von vornherein die Vorstellung, dass die Hydroxyle Hydroperoxyd bilden, welches nach den von T. M. LOWRY und J. H. WEST¹⁾ und von PALME²⁾ untersuchten Beziehungen zwischen Überschwefelsäure, CAROSCHER Säure und Hydroperoxyd zur Entstehung der von HABER und KLEMENC beschriebenen Menge der beiden Säuren Anlass gibt, weil man aus näherer Betrachtung der genannten Arbeiten über die Lage des Gleichgewichts und seine Einstellungsgeschwindigkeit im Vergleich mit den Ausbeutetabellen von HABER und KLEMENC erkennt, dass bei diesem Mechanismus viel mehr Wasserstoffsuperoxyd und viel weniger Überschwefelsäure sich zeigen müssten.

II. Versuchseinrichtung.

Zur Ausführung der Beobachtungen diene zunächst der Apparat Fig. 1, der sich an die von HABER und KLEMENC benutzte Konstruktion stark anlehnt. Das U-förmige Elektrolysiergefäß, welches in einem Wasserbad eingetaucht ist, enthält auf der linken Seite (A) die Platinkathode (E), die in den Elektrolyten eingesenkt ist, während sich auf der anderen Seite die Anode (C) im Gasraum über dem Elektrolyten befindet. Die Anode (C) besteht aus einem hohlen NERNST-Stift von 2 mm Bohrung, die auf einem Eisen- oder Nickelträger aufgeschoben ist. Zwischen dem unteren Ende der Anode (C) und der Oberfläche des Elektrolyten ist der erhebliche Abstand von rund 2 cm gelassen, der es bequem macht, das Spektrum der Gasentladung durch das Quarzfenster (D) mit dem Spektrographen aufzunehmen, ohne durch Licht von der glühenden Anode gestört zu werden. Zur Abführung von Gasen aus dem Anodenraum (B) ist das Ansatzrohr (F) vorgesehen. Sowohl aus dem Raum A wie aus dem Raum B werden die Gase zur Pumpe abgeführt, die auf beiden Seiten denselben Druck von 15 bis 20 mm aufrecht erhält. Die dazu erforderliche dauernde

¹⁾ T. M. LOWRY und J. H. WEST, J. Chem. Soc. London 77, 950. 1900.

²⁾ H. PALME, Z. anorgan. Chem. 112, 97. 1920.

Kühlung des Elektrolyten auf der rechten Seite, wo die Entladung durch den Gasraum erfolgt, wird durch die gläserne Kühlschlange (*H*) erreicht.

Die Gasentladung ging vor sich unter den beschriebenen Verhältnissen bei einer Spannung von 800 Volt mit der Stromstärke von rund 0.1 Amp. Versuche, bei denen die Pole vertauscht waren, lieferten bei derselben Spannung einen Strom von 0.3 Amp. Zur Zündung war es nötig, den Abstand der Elektrode (*C*) von der Flüssigkeitsoberfläche an der rechten Seite des Apparats zu vermindern. Dies geschah, indem man auf der linken Seite in *A* durch eine Kapillare vorübergehend Luft zuliess, die den dort herrschenden Druck erhöhte und damit den Flüssigkeitsspiegel in *A* zum Sinken und in *B* zum Steigen brachte.

Zur Aufnahme der Spektren diente ein HILGERSCHER Quarzspektrograph, der bei der Wellenlänge 2500 Å ein Wellen-

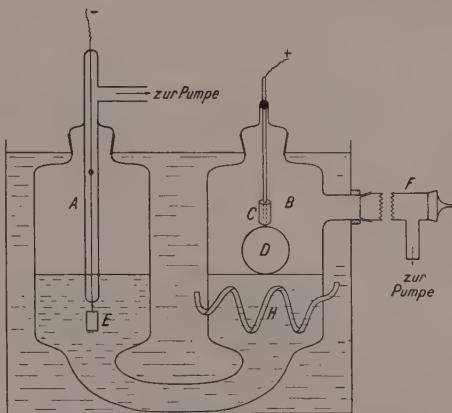


Fig. 1.

bereich von 10 Å auf 1 mm der photographischen Platte abbildete, bei der Wellenlänge 5000 Å aber ein solches von 80 Å pro Millimeter Plattenbreite. Die Aufnahme erfolgte anfangs mit gewöhnlichen Platten, später mit Extra-Rapid-Platten und die Aufnahmezeit betrug 30 Minuten bis 1 Stunde. Die Platten wurden unter dem Messmikroskop auf $\frac{1}{100}$ mm ausgemessen. Eine Quecksilberdampfampe und ein Kupferbogen lieferten die benutzten Vergleichsspektren. Die Ungenauigkeit der einzelnen Messung machte im kurzwelligen Gebiet (etwa 3000 Å) meist weniger als 2 Å, gelegentlich bis zu 3 Å aus. Im langwelligen Gebiet war die Ungenauigkeit um ein geringes grösser.

III. Spektroskopische Ergebnisse.

Unter den beschriebenen Verhältnissen (Elektrolyt: 50%ige Schwefelsäure, Anode im Gasraum, 800 Volt, 0.1 Amp., 15 bis 20 mm Druck) ist die vordringlichste Erscheinung, die der Spektrograph auf

der photographischen Platte zur Abbildung bringt, die Gruppe der Hydroxylbanden. Die Bande mit dem Ursprung bei 3063 \AA ist von der ausserordentlichsten Stärke. Die kurzwelligeren Banden von 2811 \AA und 2608 \AA sind die erste noch sehr kräftig, die zweite deutlich ausgebildet. Von den langwelligeren Banden sind diejenigen von 3428 \AA und andeutungsweise die von 3673 \AA vorhanden. Dass dieses Bandensystem dem Radikal Hydroxyl angehört, unterliegt keinem Zweifel. Näheres darüber findet sich bei W. W. WATSON¹⁾, BONHOEFFER und HABER²⁾ und BONHOEFFER und REICHARDT³⁾.

Bei Umkehrung der Pole (Elektrolyt, Spannung und Druck wie zuvor, Stromstärke dreimal höher) erscheint dasselbe System der OH-Banden mit ein wenig geringerer Intensität.

Neben dem System der OH-Banden erscheinen auf den Photographien sowohl wenn die „Gaselektrode“ Anode wie wenn sie Kathode ist, die Linien des atomistischen Wasserstoffs mit den Wellenlängen 4861 \AA (H_γ), 4340 \AA (H_β) und 3970 \AA (H_α). Die langwelligste Linie (H_α) liegt ausserhalb des spektrographisch aufgenommenen Gebiets, die Linie (H_β) 4102 \AA ist mit der „Gaskathode“ deutlich zu sehen, bei Benutzung der „Gasanode“ bleibt ihr Auftreten unsicher, weil in diesem Falle, wie sogleich zu berichten sein wird, ein Sauerstoffatomspektrum erscheint, das eine Linie bei 4103 \AA besitzt, die von der Wasserstofflinie H_β mit den hier benutzten Hilfsmitteln nicht zu unterscheiden und nicht zu trennen ist. Die Intensität dieses Wasserstoffatomspektrums ist geringer als die Intensität der Hydroxylbanden.

Wenn die im Gasraum befindliche Elektrode Kathode ist, so erscheinen ausser den angeführten Spektren des Hydroxyls und des Wasserstoffatoms nur noch Linien, welche dem Metall angehören, auf welches der hohle NERNST-Stift aufgeschoben ist (Nickel). Wenn die Elektrode im Gasraum Anode ist, sind diese Metalllinien schwach oder gar nicht zu erkennen. Dagegen tritt in diesem Falle mit einer erheblichen Intensität, die der Intensität der erwähnten Wasserstofflinien ungefähr gleichkommt, das Funkenspektrum der Sauerstoffatome auf (O^{II}), gekennzeichnet durch 65 Linien dieses (O^-)-Spektrums, die auf unseren Photographien identifiziert werden konnten. Daneben wurden noch 10 schwache oder sehr schwache Linien wahrgenommen, von denen einige mit Wahrscheinlichkeit dem neutralen Sauerstoffatom

¹⁾ W. W. WATSON, *Astrophys. J.* **60**, 145. 1924. ²⁾ K. F. BONHOEFFER und F. HABER, *Z. physikal. Chem.* **137**, 263. 1928. ³⁾ K. F. BONHOEFFER und H. REICHARDT, *Z. physikal. Chem.* **139**, 75. 1928.

zugeschrieben werden konnten (O^I). Von diesem wohlausgebildeten Funkenspektrum des Sauerstoffatoms ist nichts zu sehen, wenn die im Gasraum befindliche Elektrode Anode ist, falls der Sauerstoff der Luft und der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff zuvor sorgfältig entfernt sind.

Es zeigt sich kein Unterschied in den Spektren, wenn der aus 50%iger Schwefelsäure bestehende Elektrolyt durch eine Lösung von Phosphorsäure (150 g P_2O_5 in 600 cm³ Wasser, 0.2 Amp., 1000 Volt, 16 mm Druck) oder durch $\frac{1}{2}$ norm. Natronlauge ersetzt wird.

Es wurden auch Aufnahmen gemacht mit einer starken Silbernitratlösung als Elektrolyt. In diesem Falle trat bei Verlegung der Kathode in den Gasraum eine dichte Ausscheidung von Silber an der Flüssigkeitsoberfläche ein und im Bogen erschienen die Silberlinien. Die Wasserstoffatomlinien aber waren ebenso wie früher, wenn auch in etwas geringerer Stärke vorhanden.

Bei allen mitgeteilten Beobachtungen war die Anordnung so gewählt, dass der unmittelbar auf dem Elektrolyten aufsitzende Teil der Gasentladung das Spektrum lieferte. Richtet man es so ein, dass die Emission eines Bogenteils, der von der Flüssigkeitsoberfläche ein wenig weiter entfernt ist, durch den Spektrographen mit aufgenommen wird, so ist die Intensität aller Spektren, mit Ausnahme der Metalllinien von dem NERNST-Stifthalter, in diesem etwas grösseren Abstand schwächer, ohne dass ein qualitativer Unterschied aufträte. Die Hauptlinien laufen durch. Eine systematische Untersuchung der Emission in verschiedenem Abstand von der Flüssigkeitsoberfläche ist nicht vorgenommen worden.

Es drängt sich bei der Betrachtung der Ergebnisse die Tatsache besonders auf, dass die Bedingungen, unter denen F. HABER und A. KLEMENC im Elektrolyten aktiven Sauerstoff in Form von Überschwefelsäure und CAROScher Säure in einer das FARADAYSche Äquivalent weit überschreitenden Menge finden, dieselben sind, bei denen in der leuchtenden Schicht, die auf der Flüssigkeit aufsitzt, ein intensives Spektrum von O^+ beobachtet wird. In diesem Falle treibt der Strom im Elektrolyten die Anionen zur Phasengrenze. Im Gasraum aber werden die O^+ -Ionen wegen ihrer positiven Ladung in geometrisch entgegengesetzter Wanderungsrichtung nach derselben Phasengrenze hingeschoben. Diese negativen elektrolytischen Ionen und diese positiven Sauerstoffatomionen werden also an der Phasengrenze in einer besonderen Weise zusammengedrängt und instandgesetzt, sei es direkt,

sei es nach vorangehender Entladung miteinander unter Bildung ungewöhnlicher Oxydationsprodukte zu reagieren.

Es ist sicherlich auffallend, dass bei Verlegung der Anode in den Gasraum in der leuchtenden Schicht dicht über der Flüssigkeitsoberfläche das Funkenspektrum des Sauerstoffatoms mit solcher Stärke auftritt, während das Spektrum des ungeladenen Sauerstoffatoms sich nur ganz schwach zeigt. Man kann sich fragen, ob für das Auftreten dieses Funkenspektrums etwa eine Abladung von Sauerstoffatomen aus dem Elektrolyten bestimmend ist. Aber wenn dies der Fall wäre, so bedürfte es immer noch einer besonderen Erklärung für das Auftreten der Funkenlinien, und diese Erklärung könnte in nichts anderem gesehen werden, als in dem hohen Potentialfalle in der unmittelbar auf der Flüssigkeit aufsitzenden Gasschicht. Ist aber dieser hohe Potentialfall befähigt, Sauerstoffatome zu ionisieren und das Funkenspektrum des positiven Atoms hervorzurufen, so ist er auch imstande, solche Sauerstoffatome aus Wasserdampfmolekülen zuvor abzuspalten. Es braucht also nicht der Annahme, dass die Sauerstoffatome aus dem Elektrolyten herrühren, und es kommt hinzu, dass mit dieser Annahme keine Erklärung für die quantitativen Erscheinungen gefunden wird. Denn wenn nur solche Sauerstoffatome die hohen Oxydationsprodukte (Überschwefelsäure und CAROSCHE Säure) zu liefern vermöchten, so könnte im Endergebnis nicht mehr aktiver Sauerstoff in der Flüssigkeit gefunden werden, als dem FARADAYSchen Gesetz entspräche. Es ist aber gerade die grosse Überschreitung des FARADAYSchen Gesetzes durch die Menge der auftretenden aktiven Produkte zu erklären. Wir müssen also davon ausgehen, dass das Oxydationsmittel, welches diese grossen Mengen hoher Oxydationsstufen in der Flüssigkeit hervorbringt, im Gasraum durch einen Mechanismus gebildet ist, der mit dem FARADAYSchen Gesetz gar nichts zu tun hat, wie dies auch F. HABER und A. KLEMENC angenommen haben. Die einzige Substanz im Gasraum, deren Quantität daselbst nichts mit dem FARADAYSchen Gesetz zu tun hat, ist aber der Wasserdampf. Nur was aus ihr durch die Entladung gebildet wird, kann in grosser Menge weit über das FARADAYSche Gesetz entstehen und sich zeigen. Damit aber wird die Auffassung gestützt, dass im Gebiet des hohen Potentialfalles an der Oberfläche des Elektrolyten, wenn die „Gaselektrode“ Anode ist, O^+ -Ionen im Gase gebildet werden, die mit den im Elektrolyten durch die Stromrichtung zur Phasengrenze gedrängten Anionen die hochoxydierten Produkte liefern.

Indessen ist die vorstehende Erklärung nicht völlig ausreichend. Wenn es nur auf die positiven Sauerstoffatomionen ankäme, so dürfte mit der „Gaskathode“ überhaupt keine CAROSCHE Säure oder Überschwefelsäure in der Flüssigkeit auftreten. Denn in diesem Falle ist kein Sauerstoffatomspektrum im Gasraum wahrzunehmen. Es ist aber von F. HABER und A. KLEMENC mit der „Gaskathode“ auch aktiver Sauerstoff in der Flüssigkeit gefunden worden, und zwar bis zu 70% der Menge, die nach dem FARADAYSchen Gesetz von derselben hindurchgesandten Elektrizitätsmenge elektrolytisch an einer Anode hervorgebracht werden könnte. Das ist aber ein sehr viel kleinerer Betrag als mit der „Gasanode“ erhalten wurde. Denn mit dieser haben F. HABER und A. KLEMENC Ausbeuten an aktivem Sauerstoff in der Form von Überschwefelsäure und CAROSCHER Säure in der Flüssigkeit festgestellt, welche die bei der Elektrolyse mit derselben Elektrizitätsmenge nach dem FARADAYSchen Gesetz möglichen Beträge um mehr als das Fünffache übertrafen. Der Unterschied bleibt auch dann noch erheblich, wenn man erwägt, dass bei Benutzung der „Gaskathode“ die Grenzschicht der Flüssigkeit ein Reduktionsgebiet ist, in welchem Silberion zu Silber wird, und aus dem Gasraum eindringende reduzierbare Stoffe in ihre Reduktionsprodukte verwandelt werden. Wohl kann danach der aktive Sauerstoff, der aus der Gasentladung in die Flüssigkeit übertritt, nicht nur 70%, sondern 170% des FARADAYSchen Gesetzes betragen haben, von denen 100% auf elektrolytischem Wege reduziert und 70% nach der Elektrolyse von F. HABER und A. KLEMENC noch gefunden worden sind. Aber auch wenn man diese Möglichkeit in Betracht zieht, bleibt der Unterschied zwischen den in der Flüssigkeit bei Benutzung der „Gasanode“ und der „Gaskathode“ auftretenden Beträge an aktivem Sauerstoff sehr gross (mehr als 500% verglichen mit höchstens 170%). Immerhin ergibt sich aus diesem Sachverhalt, dass der Unterschied im Spektrum der auf der Flüssigkeit aufsitzenden Gasschicht bei Benutzung der „Gasanode“ und der „Gaskathode“ nicht den ganzen Tatbestand mit einem Schlage erklärt, sondern dass damit nur der quantitativ am stärksten hervortretende Zug der Erscheinung seine Erklärung findet. Das schwächere Auftreten der Oxydationsprodukte bei Verwendung der „Gaskathode“ kann in diesem Falle von den Radikalen Hydroxyl herühren, welche auf der Gasstrecke sich bei beiden Stromrichtungen mit so ausserordentlicher Stärke im Spektrum zeigen, und das einfachste Verständnis der Sache wird sicherlich in der Vorstellung ge-

legen sein, dass unabhängig von der Stromrichtung eine gewisse Menge Hydroxyl aus der Gasentladungsbahn in die Grenzschicht der Flüssigkeitsoberfläche gelangt und dort oxydierend wirkt, dass aber bei der Benutzung der „Gasanode“ eine bedeutende zusätzliche Wirkung der positiven Sauerstoffatomionen eintritt. Dass die Radikale Hydroxyl aus der Zersetzung des Wasserdampfes hervorgehen, und somit auch hier der Wasserdampf, dessen Menge und Konzentration vom FARADAYschen Gesetz unabhängig ist, den Ausgang der Erscheinung abgibt, wird keiner besonderen Hervorhebung bedürfen.

Es bleibt noch darauf hinzuweisen, dass nach unserer anderweitigen Gesamtkenntnis atomistischer Wasserstoff schwer löslich in Wasser ist. Eine relativ grössere Löslichkeit von OH verglichen mit H macht verständlich, dass bei Benutzung der „Gaskathode“ überhaupt aktiver Sauerstoff im Elektrolyten auftritt.

IV. Chemische Versuche.

Für die Verbindung der spektroskopischen Beobachtungen mit den chemischen Vorgängen erschien es hier wie in vielen ähnlichen Fällen erwünscht, die oxydierende Substanz aus der Entladungsbahn wegzuführen und sie an einem anderen Ort mit Schwefelsäure in Reaktion zu bringen oder sonst chemisch zu kennzeichnen.

Es wurde zunächst der Versuch gemacht, in dem Apparat Fig. 2 die Gase durch das Rohr C abzuziehen und sie in stark gekühlter 30%ige Schwefelsäure (D) zu kondensieren. Um die Zunahme des Gegendruckes zu verhindern, die durch Vermehrung der Flüssigkeit D bei der Kondensation des überdestillierenden Wassers erfolgen musste, hintanzuhalten, wurde nach Bedarf Flüssigkeit von D nach E hinübergezogen. Im Gefäss B wurde bei G Vorkehrung getroffen, um Sauerstoff zulassen zu können. Im übrigen war die Anordnung dieselbe wie früher. Die Konzentration der Schwefelsäure im Elektrolysegefäss war 50% wie zuvor. Die Konzentration in D , welche zu Anfang 30% betrug, sank allmählich auf zwei Drittel dieses Wertes und hielt sich damit in einem Bereich, in welchem Hydroperoxyd nach PALME (loc. cit.) so langsam auf Schwefelsäure unter Bildung von Überschwefelsäure reagiert, dass eine Entstehung der letzteren durch einen abweichenden Mechanismus voraussichtlich entdeckt werden konnte. Als Gaselektrode in B wurde ein besonders starker hohler NERNST-Stift von 8 mm äusserem Durchmesser auf einem 4 mm starken Nickelhalter verwendet, und die Elektrolyse wurde mit Wechselstrom bei

einer Spannung von 3000 Volt und bei einer Stromstärke von 1.7 Amp. betrieben.

Um die Wirkung des atomistischen Wasserstoffs im abziehenden Gasstrom auszuschalten und die Bildung von Hydroxyl auf der Entladungsbahn zu begünstigen, wurde Sauerstoff bei *G* während des Versuchs zugeführt. Da der technische Sauerstoff nicht frei von Stickstoff ist, der in der Entladungsbahn Stickoxyd liefern mag, das danach mit den Hydroxylen reagieren kann, wurde reiner Sauerstoff durch Einwirkung einer schwefelsauren verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd auf kristallisiertes Kaliumbichromat in einem

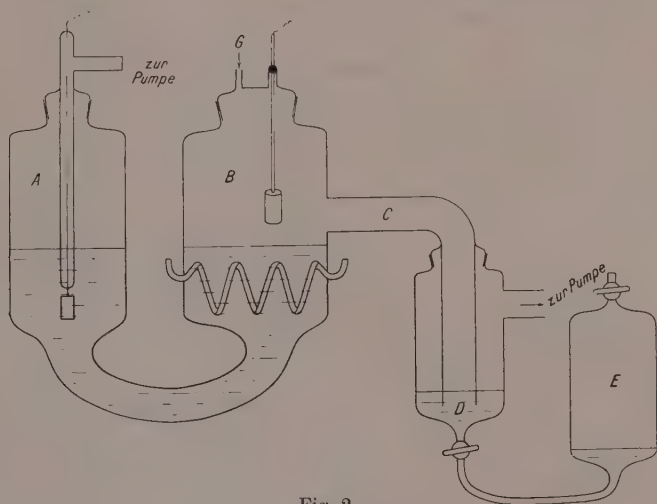


Fig. 2.

KIPPSchen Apparat hergestellt. Die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds war mit ausgekochtem Wasser verdünnt und stand in dem KIPPSchen Apparat dauernd unter einer Atmosphäre von Sauerstoff. Die Vorrichtung lieferte einen Sauerstoffstrom von 0 bis 50 Litern (gemessen bei gewöhnlicher Temperatur und atmosphärischem Druck) bei einem Druck von 20 bis 100 mm am Ausgang des Apparats, welcher hinter *D* zur Pumpe führt.

Die Schwefelsäure in *D* wurde nach zeitweiligem bis zu $\frac{1}{2}$ Stunde ausgedehntem Durchgang der Gase untersucht. Es wurde einerseits mit saurer $\frac{1}{100}$ norm. Kaliumpermanganatlösung Hydroperoxyd bestimmt, andererseits mit Ferrosalz in der Wärme aller oxydierende

Sauerstoff aufgenommen und der unveränderte Anteil des Ferrosalzes mit $\frac{1}{100}$ norm. Permanganat zurückgemessen. Bei diesem Verfahren konnten lediglich Spuren von Hydroperoxyd in der Schwefelsäure entdeckt werden.

Es wurde nunmehr das Rohr *C* durch den früheren Ansatz *F* der Fig. 1 ersetzt und in einer Reihe aufeinander folgender Versuche Silberfolie, Kupferfolie und verschiedene organische oxydable Stoffe in den aus dem Elektrolysegefäß abziehenden Gasstrom gebracht, ohne dass

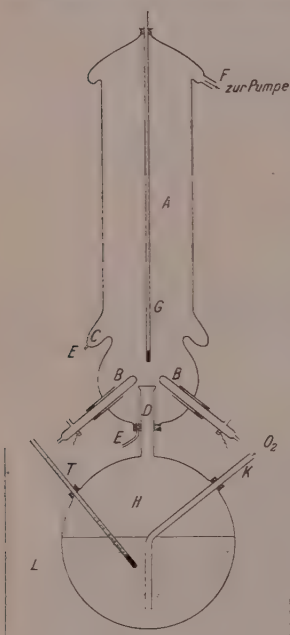


Fig. 3.

mit Hammerschlag überzogen und in Glasröhren eingeschoben sind, welche nur die Spitze frei lassen. Das zum Bogen durch *D* zugeführte Gas besteht aus einem Gemisch von Sauerstoff, der bei *K* eintritt und sich in der Kugel *H* mit Wasserdampf belädt, die in dem Thermostaten *L* auf geeigneter, durch das Thermometer *T* kontrollierter Temperatur gehalten wird. Kondenswasser, das sich im Ge-

Veränderungen beobachtet wurden. Hieraus ist zu schliessen, dass die aktiven Stoffe, die die Gasentladung in der gemischten Atmosphäre von Wasserdampf und Sauerstoff bei Drucken von mindestens 20 und höchstens 100 mm *Hg* hervorbringt, eine zu kleine Lebensdauer haben, um sich in dieser Weise im abziehenden Gasstrom nachweisen zu lassen. Die gefundenen Spuren von Hydroperoxyd sind offenbar auf die Reaktion $2 OH = H_2O_2$ zurückzuführen. Von der erwarteten Bildung¹⁾ von O_3 aus $O_2 + O$ zeigt sich nichts.

Um trotz der kurzen Lebensdauer möglichst ein positives Ergebnis zu erlangen, wurde zu dem Apparat Fig. 3 übergegangen. Er besteht aus einem luftgekühlten Zylinder *A*, an dessen oberen Ende bei *F* die Ölpumpe wirkt. Der Bogen springt zwischen den Eisenelektroden *BB* über, die von warmem Wasser durchflossen sind, auf der Aussenseite

¹⁾ H. v. WARTENBERG, Z. physikal. Chem. 110, 285. 1924.

fäss *A* an der Wand niederschlägt, sammelt sich in der ringförmigen Falle *C* und geht bei *E* ab. Durch die Heizung der Elektroden *BB* mit warmem Wasser wird vermieden, dass sich bei ihrer Verbindung mit einer Hochspannungsleitung ein Nebenstromweg durch eine kondensierte Wasserhaut herstellt.

Der Betriebsstrom wurde einem Wechselstromtransformator mit 15000 Volt Spannung entnommen und durch einen Röhrengleichrichter in Gleichstrom verwandelt. Die Stromstärke betrug 0.2 Amp. und der Abstand der Elektroden *BB* 1 cm.

Das Mischungsverhältnis von Sauerstoff und Wasserstoff wurde in den Grenzen

$$0.9 > \frac{O_2}{H_2O + O_2} > 0.5$$

variiert, der Druck betrug an der oberen Grenze 20 mm *Hg* und an der unteren Grenze 150 mm *Hg*. Bei dem mittleren Wert von 75 mm gingen 40 Liter Sauerstoff, gemessen bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck, stündlich durch den Apparat. Der Sauerstoff wurde sowohl aus einer Stahlflasche wie in anderen Versuchen aus dem vorbeschriebenen KIPPSchen Apparat entnommen, der ihn aus Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumbichromat entstehen liess. In den Zylinder *A* war von oben ein Glasrohr mit Innenkühlung zentral eingeführt, dessen unteres Ende aussen mit einem Silberspiegel überzogen war. Vermöge des schlechten Wärmeleitungsvermögens des Glases konnte die dünne Silberhaut auf der äusseren Fläche leicht Temperaturen annehmen, die erheblich über 100° hinausgingen. Wurde dieses Rohr dem Bogen so nahe wie möglich gebracht, so zeigte sich eine sehr geringe Schwärzung, die nach H. v. WARTENBERG (loc. cit.) der Gegenwart von Sauerstoffatomen oder von ihrem Einwirkungsprodukt auf molekularen Sauerstoff, dem Ozon, zuzuschreiben ist. In einem Abstand von 1 cm vom Bogen blieb diese Schwärzung bereits aus. Auch mit Kupfer- und Silberfolien an Stelle des gekühlten Rohres konnten 1 cm vom Bogen keine Veränderungen beobachtet werden. Die starke Spaltung des Wasserdampfes im Bogen verriet sich ebenso durch die Farbe wie bei okularer Beobachtung durch das Taschenspektroskop, welches die Wasserstofflinien zeigte. Eine Überschlagsrechnung lehrt, dass die Lebensdauer der Sauerstoffatome weniger als $\frac{1}{100}$ Sekunde betragen muss, wenn sie bei der geschilderten Anordnung mit einem Sauerstoffstrom von 40 Liter pro Stunde sich in 1 cm Abstand vom Bogen an dem Silberspiegel nicht mehr bemerkbar machen.

Die Experimente von G. J. LAVIN und F. B. STUART¹⁾, die beim Absaugen der Gase aus einem mit Wasserdampf füllung betriebenen Entladungsrohr in dem abziehenden Strom Kupfer oxydieren können, lassen erwarten, dass Bedingungen gefunden werden können, unter denen man die auf der Entladungsbahn in unserem Falle entstehenden Produkte fortschafft und an anderen Stellen zum chemischen Nachweis bringt. Doch werden dabei grössere Hilfsmittel und andere Drucke und Geschwindigkeiten notwendig sein, als sie bei den hier beschriebenen Versuchen verwendet wurden.

Zusammenfassung.

Wenn man bei der Elektrolyse von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Natronlauge oder Silbernitrat die Anode in den Elektrolyten bringt und die Kathode in den Gasraum über der Flüssigkeit, der nur Wasserdampf entsprechend der Sättigung gemäss dem verwendeten Elektrolyten und der Temperatur von ungefähr 20° und seine Spaltprodukte enthält, die durch die Gasentladung hervorgebracht werden, so zeigt sich in der leuchtenden Gasschicht, die auf der Flüssigkeit aufsitzt, das Spektrum des Hydroxyls und das der Wasserstoffatome.

Polt man um, so tritt ausserdem das Spektrum der einfach positiv geladenen Sauerstoffatomionen und sehr schwach das der ungeladenen Sauerstoffatome auf.

F. HABER und A. KLEMENC haben bei der erstgenannten Schaltung kleine, bei der zweitgenannten grosse Mengen von Überschwefelsäure und CAROSCHER Säure gefunden, wenn sie starke Schwefelsäure als Elektrolyt benutzten. Sie haben die Erklärung in damals unbekannten Produkten gesehen, die die Gasentladung aus Wasserdampf hervorbringt, und die in die benachbarte Flüssigkeit übergehen. Es liegt jetzt nahe, die kleinen Mengen auf oxydierende Wirkung der aus dem Gasraum in die Flüssigkeit übertretenden Hydroxyle und die grossen Mengen auf die zusätzlichen oxydierenden Wirkungen der Sauerstoffatome zurückzuführen.

Herrn Geheimrat HABER, unter dessen Leitung und Mitwirkung diese Arbeit entstanden ist, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

¹⁾ G. J. LAVIN und F. B. STEWART, Nature 123, 607. 1929.

Röntgenanalyse der Systeme Kupfer—Antimon und Silber—Antimon.

Von

A. Westgren, G. Hägg und S. Eriksson.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 6. 29.)

Reihen von $Cu-Sb$ - bzw. $Ag-Sb$ -Legierungen sind röntgenkristallographisch untersucht und ein Versuch ist gemacht worden, die Ausdehnung der Homogenitätsgebiete der in den beiden Systemen auftretenden Kristallarten hexagonaler dichtester Kugelpackung zu bestimmen. Es wird gezeigt, dass $Ag-Sb$ -Legierungen mit etwa 25 Atomprozent Sb tatsächlich nicht, wie früher behauptet worden ist, hexagonal sind, sondern ein rhombisches Gitter haben, das als eine ganz wenig deformierte Struktur hexagonaler dichtester Kugelpackung betrachtet werden kann. Es wird bewiesen, dass Cu_2Sb tetragonale Symmetrie hat, und da diese Verbindung offenbar der eingehender untersuchten Fe_2As analog gebaut ist, kann das Problem der Struktur von Cu_2Sb angegriffen werden.

In den verschiedenen binären Legierungen von Kupfer, Silber oder Gold mit anderen Metallen kehren gewisse Strukturtypen wieder. In vielen dieser Systeme tritt z. B. eine Phase mit der Struktur hexagonaler dichtester Kugelpackung auf — sie kommt unter anderem in den Systemen $Cu-Zn$ und $Cu-Sn$, sowie in den Systemen $Ag-Zn$, $Ag-Al$ und $Ag-Sn$ vor — und bei steigender Valenz des dem Kupfer bzw. dem Silber zugesetzten Metalls verschiebt sich das in Atomprozent ausgedrückte Homogenitätsgebiet der Phase nach der Kupfer- bzw. der Silberseite des Gleichgewichtsdiagramms hin¹⁾. W. MORRIS JONES und E. J. EVANS²⁾ haben neuerdings eine Kristallart dieser Art auch im $Cu-Sb$ -System gefunden, und vor kurzem hat F. MATCHATSCHKI³⁾ mitgeteilt, dass eine derartige Phase ebenso im $Ag-Sb$ -System vorkommt.

Um zu prüfen, ob die Regel der Verschiebung des Homogenitätsgebiets sich auch bei dem Übergang von den Legierungen des vierwertigen Zinns zu denen des fünfwertigen Antimons bewährt, haben wir durch eine Röntgenanalyse mehrerer Legierungen der beiden Sy-

¹⁾ A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN, Z. Metallkunde 18, 279. 1926. Metallwirtschaft 7, 700. 1928. Trans. Faraday Soc. July 1929. ²⁾ W. MORRIS JONES und E. J. EVANS, Philos. Mag. (7) 4, 1302. 1927. ³⁾ F. MATCHATSCHKI, Z. Kristallogr. 67, 169. 1928.

steme die Konzentrationsgrenzen der erwähnten Phasen zu ermitteln versucht. Gleichzeitig haben wir auch einen Versuch gemacht, die Struktur der übrigen intermediären Phasen der Systeme festzustellen.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Silber—Antimon-Legierungen, die etwa 25 Atomproz. Antimon enthalten, tatsächlich nicht hexagonal sind, sondern eine ganz wenig deformierte Struktur hexagonaler dichtester Kugelpackung besitzen. Aus mehreren Gründen hat auch MATCHATSKHI tatsächlich mit dieser Möglichkeit rechnen zu müssen geglaubt, trotzdem seine Photogramme ihm die rhombische Symmetrie der Legierungen zu entdecken offenbar nicht gestattet haben.

Die untersuchten Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Elektrolytkupfer bzw. Feinsilber mit Antimon (Kahlbaum) erhalten. Um sie möglichst homogen zu machen, wurden sie aus dem Schmelztiegel auf eine Eisenplatte gegossen und dann mehrere Tage bei einer passenden Temperatur getempert. Ihre Zusammensetzung wurde durch chemische Analyse nachgeprüft.

Das Kupfer—Antimon-System.

Das Cu — Sb -System ist schon Gegenstand vieler thermischen und mikroskopischen Untersuchungen gewesen¹⁾. H. C. H. CARPENTER²⁾ hat die Ergebnisse einer Nachprüfung früherer Bestimmungen in einem Gleichgewichtsdiagramm niedergelegt, das in Fig. 1 wiedergegeben wird. Unsere Röntgenanalyse hat dasselbe völlig bestätigt.

In der Fig. 2 sind die Photogramme der am meisten abgebogenen Interferenzen wiedergegeben, und wie aus ihnen ersichtlich, treten im System bei gewöhnlicher Temperatur zwei intermediäre Phasen auf. Die eine ist die Kristallart, die oft als Cu_3Sb bezeichnet wird, und die sich in Übereinstimmung mit dem Befund von MORRIS JONES und EVANS als hexagonal mit der Atomanordnung dichtester Kugelpackung herausgestellt hat. Die andere Phase, Cu_2Sb , hat sich als tetragonal erwiesen.

¹⁾ H. LE CHATELIER, *Étude des Alliages*, S. 394. Paris 1901. BAIKOFF, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**, 111. 1901. Veröffentl. d. Wegbauinst. Petersburg 1902. Bull. Soc. d'Encour. **1903**, I, 626. HIORUS, J. Soc. Chem. Ind. **25**, 616. 1906. W. GUERTLER Z. anorgan. Chem. **51**, 418. 1906. N. PARRAVANO und E. VIVIANI, Gazz. chim. Ital. **40**, II, 445. 1911. ²⁾ H. C. H. CARPENTER, Z. Metallkunde **4**, 300. 1913. Vgl. auch N. S. KURNAKOFF, P. NABEREZNOFF und W. IVANOFF, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**, 701. 1916, sowie H. REIMANN, Z. Metallkunde **12**, 321. 1920.

Bei steigender Antimonkonzentration verschieben sich die Interferenzen der ersten Kristallart nach kleineren Abbeugungswinkeln hin, d. h. das Gitter nimmt an Grösse zu. Die Phase hat, wie CARPENTER ganz richtig im Gegensatz zu BAIKOFF behauptet hat, ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet.

Im Zweiphasengebiet von etwa 3 bis 20 Atomproz. Antimon sind die Interferenzen etwas unscharf, und sowohl die Linien der Cu -Phase (α), wie die der hexagonalen Kristallart (ϵ) verschieben sich bei steigender Antimonkonzentration nach links hin. Trotzdem diese Legierungen wie die anderen erst abgeschreckt und dann mehrere

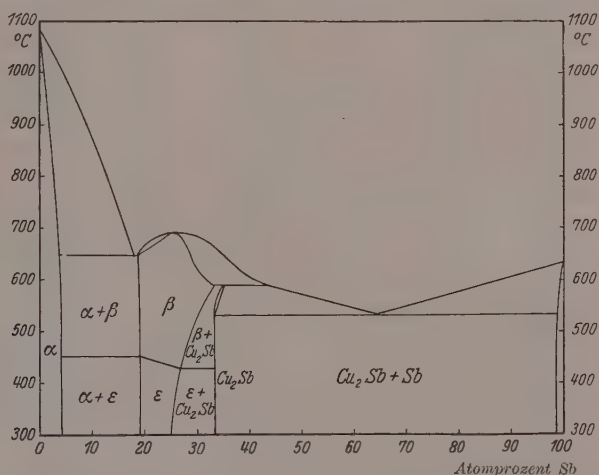


Fig. 1. Gleichgewichtsdiagramm der $Cu-Sb$ -Legierungen nach H. C. H. CARPENTER.

Tage bei 400° getempert wurden, hat sich dennoch kein Gleichgewicht zwischen den Phasen eingestellt. Wo die Grenzen dieses Zweiphasengebiets bei gewöhnlicher Temperatur liegen, lässt sich deswegen aus den Photogrammen leider nicht ermitteln. Bei 23 Atomproz. Sb sind die Linien der α -Phase völlig verschwunden, und bei 26 Atomproz. Sb treten schon die Interferenzen der Cu_2Sb -Phase deutlich hervor. Die Röntgendaten widersprechen also nicht der Angabe CARPENTERS, dass die ϵ -Phase bei gewöhnlicher Temperatur zwischen etwa 19 und 25 Atomproz. Sb homogen ist.

Der Parameter der Kupferphase wächst von 3.608 \AA für das reine Kupfer auf 3.66 \AA für die an Antimon gesättigte α -Phase. Wenn auch

wegen der Inhomogenität der Phasen im α - ϵ -Zweiphasengebiet die Sättigungsgrenze der α -Phase nicht genau festgestellt werden kann,

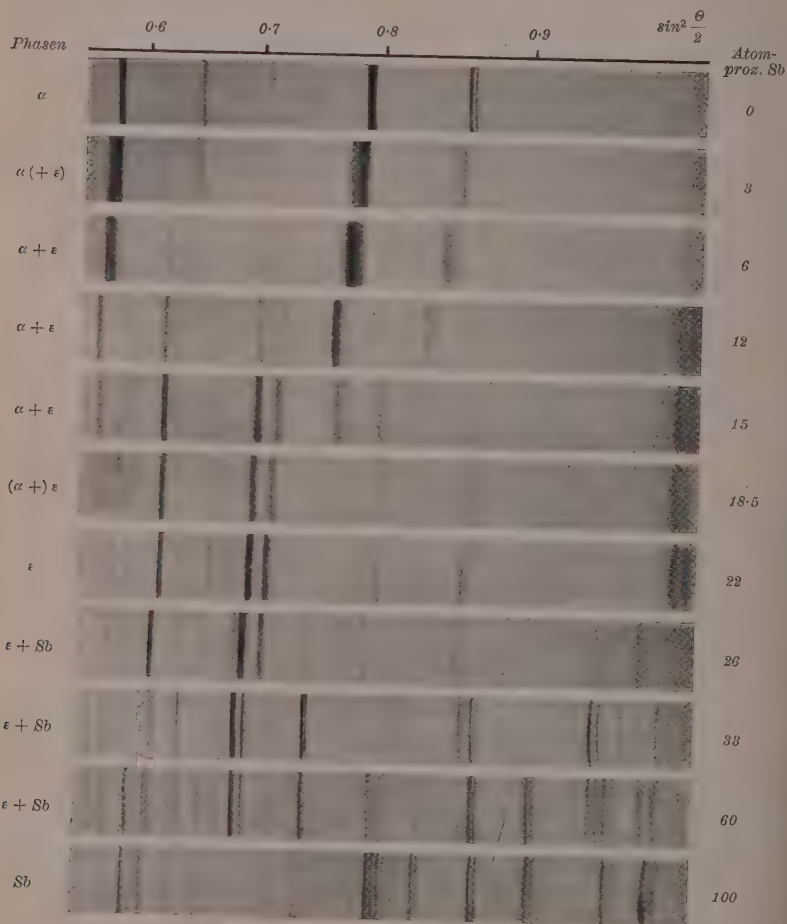


Fig. 2. Pulverphotogramme von Kupfer-Antimonlegierungen. Fe—K-Strahlung.

geht doch aus diesem erheblichen Zuwachs der Gitterdimensionen unzweideutig hervor, dass CARPENTER auch darin recht hat, dass Kupfer eine beträchtliche Menge Antimon in fester Lösung aufzunehmen vermag. Seine Angabe, dass die Sättigungsgrenze bei etwa 4 Atomproz.,

Tabelle 1. Pulverphotogramm der Phase Cu_2Sb .

I	Strahlung	$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	I	Strahlung	$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$
			beob.	ber.				beob.	ber.
s.	α	101	0.085	0.0838	s.	α_1	222	0.5685	0.5691
s.	β	110	0.096	0.0964	s.	α_2	222	0.571	0.5712
s.	α	002	0.1005	0.1006	s.	α_1	310	0.5845	0.5860
s.	β	111	0.117	0.1171	s.	α_2	310	0.587	0.5878
m.	α	110	0.1175	0.1172	s.	α_1	311	0.610	0.6111
m.	α	111	0.142	0.1423	s.	α_2	311	0.613	0.6131
s.	α	102	0.159	0.1592	s.s.	α_1	005	0.629	0.6287
m.	β	112	0.179	0.1792	m.	α_1	204	0.636	0.6370
s.s.	β	003	0.186	0.1860	m.	α_2	204	0.639	0.6391
st.	β	200	0.193	0.1928			{312}		0.6866
st.	α	112	0.218	0.2178	st.	α_1	{105}	0.6855	0.6873
s.	α	003	0.226	0.2264			{312}		0.6888
st.	α	200	0.2345	0.2344	m.	α_2	{105}	0.6885	0.6903
s.s.	β	211	0.2605	0.2617			{223}		0.6949
s.	β	202	0.275	0.2756	m.	α_1	{214}	0.695	0.6956
s.s.	α	103	0.2835	0.2845			{223}		0.6975
m.	α	211	0.3175	0.3181	s.	α_2	{214}	0.698	0.6979
s.s.	β	212	0.324	0.3238	s.s.	β	400	0.7705	0.7710
m.	α	202	0.3345	0.3350	s.	α_1	321	0.7865	0.7869
s.	α	113	0.3425	0.3435	s.s.	α_2	321	0.790	0.7894
s.	β	104	0.379	0.3794	s.	α_1	313	0.812	0.8124
s.	β	220	0.3845	0.3855	s.s.	α_2	313	0.815	0.8151
s.	α	212	0.392	0.3936			{322}		0.8624
m.	α	004	0.402	0.4026	s.	α_1	{205}	0.862	0.8631
st.	α	104	0.460	0.4612			{322}		0.8651
m.	α	220	0.4685	0.4685	s.	α_2	{205}	0.8655	0.8661
s.s.	β	310	0.4815	0.4820	m.	α_1	224	0.871	0.8711
s.s.	α	221	0.494	0.4938	s.	α_2	224	0.8745	0.8742
s.	β	311	0.502	0.5027	s.s.	α_1	215	0.922	0.9217
s.	α	213	0.5185	0.5194	s.s.	α_2	215	0.9255	0.9254
s.	β	204	0.523	0.5240	s.	α_1	304	0.930	0.9300
s.	α	301	0.552	0.5525	s.	α_2	304	0.9335	0.9330
s.	β	312	0.5645	0.5648	m.	α_1	400	0.937	0.9370
					m.	α_2	400	0.9405	0.9405
							{332}		0.9502
					s.s.	β	{305}	0.950	0.9513
					s.	β	324	0.9575	0.9578
					s.	α_1	106	0.964	0.9640
					s.	α_2	106	0.968	0.9680

d. h. 8 Gewichtsproz., liegt, hat unseres Erachtens grosse Wahrscheinlichkeit für sich.

Wie MORRIS JONES und EVANS haben auch wir gefunden, dass die Interferenzen der ε -Phase bezüglich Lage wie auch Intensität die eines Gitters hexagonaler dichtester Kugelpackung sind. Die beiden Atomarten scheinen hier im gemeinsamen Gitter willkürlich geordnet zu sein. Die Gitterdimensionen wachsen von $a_1 = 2.72 \text{ \AA}$, $a_3 = 4.32 \text{ \AA}$,

$$\frac{a_3}{a_1} = 1.59 \text{ auf } a_1 = 2.750 \text{ \AA}, a_3 = 4.349 \text{ \AA}, \frac{a_3}{a_1} = 1.582.$$

Die Interferenzen von Cu_2Sb haben genau dieselbe Lage, wenn die Phase mit ϵ oder mit Antimon koexistiert. Die Lösungsfähigkeit dieser Kristallart für anstossende Phasen ist also — gleichfalls in völliger Übereinstimmung mit CARPENTERS Angabe — so gering, dass man sie praktisch als Null bezeichnen kann.

Durch Anwendung der HULL-DAVEYSchen Kurvenscharen¹⁾ gelang es uns, die quadratische Form dieser Kristallart herauszufinden. Dass wir dieselbe dabei tatsächlich richtig bestimmt hatten, hat sich aus einem Vergleich der Röntgendaten von Cu_2Sb mit denjenigen einer von einem von uns später untersuchten Substanz, Fe_2As , ergeben, die sich als analog erwiesen hat, und von der gut ausgebildete Kriställchen mittels der LATÉ- und der Drehkristallmethode analysiert werden konnten²⁾.

In der Tabelle 1 sind die Daten der Pulverphotogramme von Cu_2Sb zusammengestellt. I bezeichnet die geschätzte Intensität der Interferenzen; st. = stark, m. = mittelstark, s. = schwach und s. s. = sehr schwach. Θ ist der Abbeugungswinkel und $h_1 h_2 h_3$ sind die MILLERSchen Indices der reflektierenden Netzebenen. Die Photogramme wurden mittels $Fe-K$ -Strahlung aufgenommen: $\lambda_{\alpha_1} = 1.932 \text{ \AA}$, $\lambda_{\alpha_2} = 1.936 \text{ \AA}$ und $\lambda_{\beta} = 1.753 \text{ \AA}$.

Die zur Berechnung der $\sin^2 \frac{\Theta}{2}_{\text{ber.}}$ -Werte der Tabelle 1 benutzten Konstanten der quadratischen Form:

$$\sin^2 \frac{\Theta}{2} = A_1 (h_1^2 + h_2^2) + A_2 h_3^2$$

sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Strahlung	A_1	A_2
α_1	0.0586	0.02515
α_2	0.0588	0.02526
β	0.0482	0.02070

Das tetragonale Elementarprisma hat demgemäss die folgenden Dimensionen: Kante des Basisquadrats $a_1 = 3.992 \text{ \AA}$, Höhe des Prismas $a_3 = 6.091 \text{ \AA}$, $\frac{a_3}{a_1} = 1.526$. Die Dichte von Cu_2Sb ergab sich zu 8.45

1) A. W. HULL und W. H. P. DAVEY, Physical Review II, 17, 549. 1921.

2) G. HÄGG, Diss., S. 46. Stockholm 1929.

und die Atomzahl im Elementarprisma demgemäss zu 5.99, d. h. das Prisma enthält zwei Gruppen Cu_2Sb .

Ausser in der analogen Zusammensetzung und in der nahen Übereinstimmung der Elementardimensionen zeigt sich die Ähnlichkeit zwischen Cu_2Sb und Fe_2As auch darin, dass die sämtlichen Prismareflexe, für welche $h_1 + h_2$ ungerade ist, die Intensität Null haben.

Die LAUE-Symmetrie von Cu_2Sb konnte nicht bestimmt werden, da es nicht gelang, Einzelkristalle davon herzustellen. Der folgende Versuch zur Strukturbestimmung muss deswegen von der auf die erwähnten Analogien begründeten Annahme ausgehen, dass Cu_2Sb durch dieselbe LAUE-Symmetrie wie Fe_2As , d. h. D_{4h} , gekennzeichnet ist. Cu_2Sb gehört demgemäss einer der Klassen V_d , C_{4v} , D_4 oder D_{4h} an.

Zunächst können in diesen Klassen die raumzentrierten Raumgruppen ausgeschlossen werden, da das Elementarprisma, wie aus den Interferenzen des Pulverphotogramms hervorgeht, offenbar primitiv ist. Weiter sind diejenigen Auslöschungen, die von den folgenden Gruppen gefordert sind, mit dem Pulverphotogramm nicht vereinbar:

$$V_d^2, V_d^4, V_d^6 - V_d^8, C_{4v}^2 - C_{4v}^8, D_4^3 - D_4^8, D_{4h}^2 - D_{4h}^6, D_{4h}^8 - D_{4h}^{16}.$$

Nur die folgenden Gruppen bleiben dann übrig:

$$V_d^1, V_d^3, V_d^5, C_{4v}^1, D_4^1, D_4^2, D_{4h}^1, D_{4h}^7.$$

Werden diese Raumgruppen vollständig durchdiskutiert — auch unter Annahme ungleichwertiger Atome — so bleiben nur die folgenden fünf Strukturen übrig:

I. In V_d^3, D_4^2, D_{4h}^7 möglich:

$$2 Sb: 0 \frac{1}{2} u \quad \frac{1}{2} 0 \bar{u}$$

$$2 Cu: 0 0 0 \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$$

$$2 Cu: 0 \frac{1}{2} v \quad \frac{1}{2} 0 \bar{v}$$

II. In V_d^5 möglich:

$$2 Sb: \frac{1}{2} 0 u \quad 0 \frac{1}{2} \bar{u}$$

$$2 Cu: \frac{1}{2} 0 v \quad 0 \frac{1}{2} \bar{v}$$

$$Cu: 0 0 0$$

$$Cu: \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

III. In V_d^5 möglich:

$$2 Sb: \frac{1}{2} 0 u \quad 0 \frac{1}{2} \bar{u}$$

$$2 Cu: \frac{1}{2} 0 v \quad 0 \frac{1}{2} \bar{v}$$

$$Cu: 0 0 0$$

$$Cu: \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$$

IV. In C_{4v}^1 möglich:

$$\begin{aligned} 2 \text{ Sb: } & 0 \frac{1}{2} u \quad \frac{1}{2} 0 u \\ 2 \text{ Cu: } & 0 \frac{1}{2} v \quad \frac{1}{2} 0 v \\ \text{Cu: } & 0 0 p \\ \text{Cu: } & \frac{1}{2} \frac{1}{2} q \end{aligned}$$

V. In C_{4v}^1 möglich:

$$\begin{aligned} \text{Sb: } & \frac{1}{2} 0 u \\ \text{Sb: } & 0 \frac{1}{2} v \\ 2 \text{ Cu: } & \frac{1}{2} \frac{1}{2} p \quad 0 0 p \\ \text{Cu: } & \frac{1}{2} 0 q \\ \text{Cu: } & 0 \frac{1}{2} r \end{aligned}$$

Diese sämtlichen Strukturen — ausserdem noch sechs andere — haben sich auch für Fe_2As als möglich erwiesen. In allen fünf Strukturen ist ein Kupferatom auf jeder der Achsen $[001]_{00}$ und $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ angebracht, während sowohl ein Kupfer- wie ein Antimonatom auf jede der Achsen $[001]_{\frac{1}{2}0}$ und $[001]_{0\frac{1}{2}}$ kommen. In keinem Falle sind die sämtlichen Kupferatome einander strukturell gleichwertig.

In der Tabelle 3 wird die relative Intensität der Prismareflexe, die in sämtlichen Fällen dieselbe ist, mit der beobachteten Intensität verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Tabelle 3. Intensität der Prismareflexe von Cu_2Sb .

$h_1 h_2 h_3$	Relative Intensität	
	beob.	ber.
110	m.	57
200	st.	119
210	0	0
220	m.	48
300	0	0
310	s.	21
320	0	0
400	m.	48

Einige Parameterwerte für irgendeine der fünf Strukturen zu ermitteln, welche die beobachteten Intensitäten richtig wiedergeben, hat sich als eine allzu schwierige Aufgabe herausgestellt. Aus rein chemischen Gesichtspunkten dürfte aber die Struktur I die wahrscheinlichste sein, da sie die einzige ist, die mit der Existenz strukturell gleichwertiger Moleküle Cu_2Sb vereinbar ist.

Zuletzt wurde auch ein Versuch gemacht, die Struktur der bei hoher Temperatur stabilen Phase (β) zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden Pulver von den Legierungen mit 20 bis 26 Atomproz. *Sb* in evakuierten Glasröhren bis dicht unter dem Schmelzpunkt erhitzt und dann in Wasser abgeschreckt. In den Photogrammen der so behandelten Präparate waren nur einige wenige breite und diffuse Linien zu sehen, ein Anzeichen, dass die Phasenumwandlung trotz der schnellen Abkühlung doch nicht völlig verhindert werden konnte. Die Photogramme waren zu undeutlich, um eine Strukturbestimmung zu ermöglichen.

Das Silber—Antimon-System.

Die Forscher, die das Silber—Antimon-System untersucht haben, sind zu dem übereinstimmenden Ergebnis gekommen, dass innerhalb desselben bei gewöhnlicher Temperatur nur eine intermediäre Phase auftritt¹⁾. CHARPY lässt allerdings die Frage offen, ob dieselbe Ag_3Sb oder Ag_4Sb entspricht, nach PETRENKO soll sie aber Ag_3Sb sein. Nach PETRENKOS Gleichgewichtsdiagramm, das in den Handbüchern als das letzte Wort auf diesem Gebiet wiedergegeben wird, soll auch die Löslichkeit des Antimons in Silber verhältnismässig gross sein; die Sättigungsgrenze wird zu etwa 14 Atomproz. *Sb* angegeben. Von 14 bis 25 Atomproz. *Sb* soll die mit Antimon gesättigte Silberphase mit Ag_3Sb koexistieren.

Aus der Photogrammreihe der Fig. 3 ergibt sich nun aber, dass dieses Diagramm nicht richtig sein kann. Erstens ist die Löslichkeit des Antimons in Silber nicht so gross, wie sie in PETRENKOS Diagramm angegeben wird. Zweitens treten im System bei gewöhnlicher Temperatur zwei verschiedene intermediäre Phasen auf, die beide ausgedehnte Homogenitätsgebiete haben.

Bei gewöhnlicher Temperatur dürfte die Sättigungsgrenze der Silberphase (α) etwa 5 Atomproz. *Sb* sein. Von 5 bis etwa 10 Atomproz. *Sb* steht diese Phase mit einer anderen im Gleichgewicht, und diese letztere (ε), welche die Struktur hexagonaler dichtester Kugelpackung hat, ist im Intervall 10 bis 16 Atomproz. *Sb* homogen. Von 16 bis 20 Atomproz. *Sb* kommt wieder ein Zweiphasengebiet, wo ε mit der nächsten Phase ε' koexistiert. ε' ist homogen innerhalb des Gebiets 20 bis 25 Atomproz. *Sb* und hat die Struktur einer ganz wenig

¹⁾ G. CHARPY, Contribution à l'étude des alliages, S. 146. Paris 1901. E. MAEY, Z. physikal. Chem. 50, 200. 1905. G. I. PETRENKO, Z. anorgan. Chem. 50, 139. 1906.

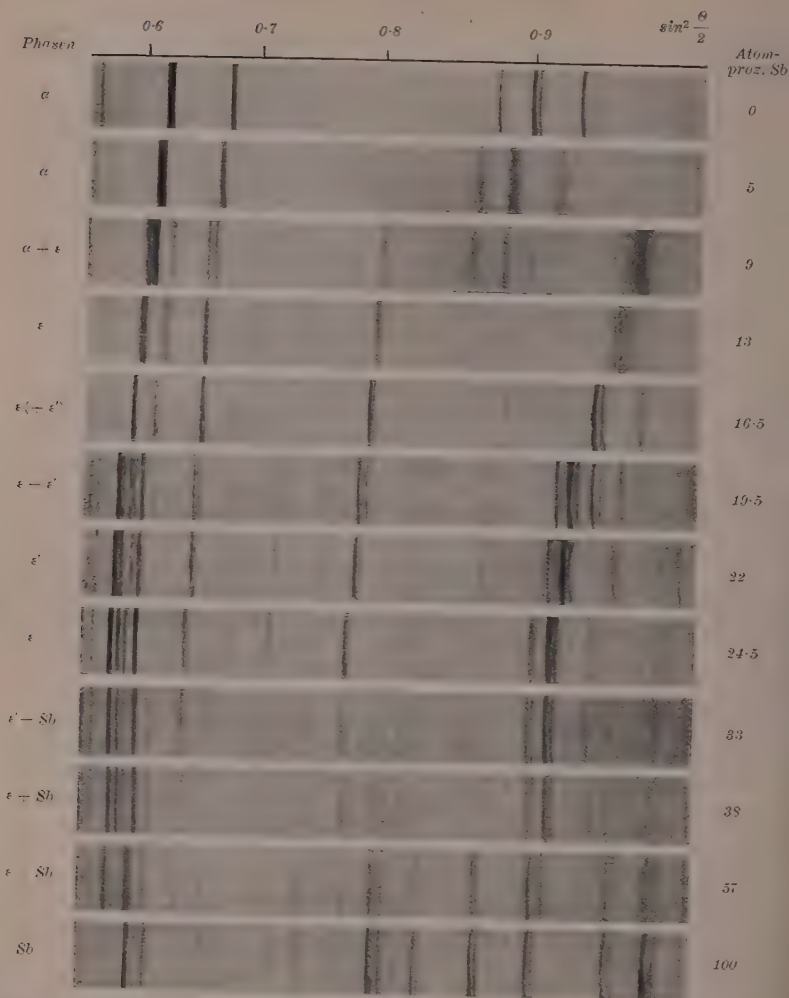


Fig. 3. Pulverphotogramme von Silber-Antimonlegierungen. $F\epsilon-K$ -Strahlung.

deformierten hexagonalen dichtesten Kugelpackung; sie ist wahrscheinlich rhombisch. Die Legierungen von 25 bis 100 Atomproz. Sb sind Mischungen dieser Phase mit Antimon. Eine Übersicht über das Auftreten der verschiedenen Phasen des Systems ergibt das schematische Diagramm der Fig. 4.

Innerhalb des Gebiets der α -Phase wächst der Parameter des flächenzentriert kubischen Gitters von 4.078 \AA für das reine Silber auf 4.113 \AA für die mit Antimon gesättigte Phase.

Sowohl bezüglich Lage wie Intensität stimmen die Interferenzen der ε -Phase mit denen eines hexagonalen Gitters dichtester Kugelpackung genau überein. Wie in den analogen Phasen der Systeme $Ag-Zn$, $Ag-Al$ und $Ag-Sn$ scheinen die beiden Atomarten auch hier willkürlich im gemeinsamen Gitter geordnet zu sein. Die Gitter-

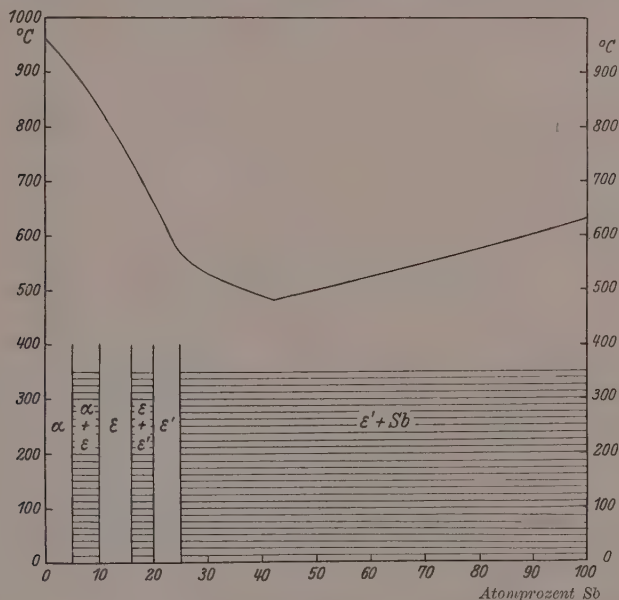


Fig. 4. Schematisches Gleichgewichtsdiagramm der $Ag-Sb$ -Legierungen.

dimensionen wachsen innerhalb des Homogenitätsgebiets mit steigender Antimonkonzentration von $a_1 = 2.921 \text{ \AA}$, $a_3 = 4.775 \text{ \AA}$ und $\frac{a_3}{a_1} = 1.634$ auf $a_1 = 2.959 \text{ \AA}$, $a_3 = 4.786 \text{ \AA}$ und $\frac{a_3}{a_1} = 1.617$. In einer Legierung mit 13 Atomproz. Sb hat das Elementarprisma die Dimensionen $a_1 = 2.934 \text{ \AA}$, $a_3 = 4.780 \text{ \AA}$ und $\frac{a_3}{a_1} = 1.629$.

Die Photogramme der ε' -Phase sind denen der ε -Phase auffallend ähnlich. Ein Unterschied besteht aber darin, dass die sämtlichen

Tabelle 4. Pulverphotogramm der ϵ' -Ag-Sb-Phase mit 24.5 Atomproz. Sb.

$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	I beob.	I ber.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	I beob.	I ber.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
110	β	s.	—	0.115	0.1142	004	β	s.s.	—	0.526	0.5255
002	β	m.	—	0.132	0.1314	040	α	s.	3	0.545	0.5446
020	α	s.	12	0.1365	0.1362	220	α	s.	5	0.555	0.5548
110	α	m.	24	0.139	0.1387	132	α	st.	43	0.5715	0.5714
021	β	s.	—	0.145	0.1450	202	α	m.	21	0.579	0.5789
111	β	m.	—	0.1475	0.1471	041	α	m.	16	0.585	0.5847
002	α	st.	41	0.160	0.1603	221	α	st.	32	0.5955	0.5949
021	α	st.	51	0.1765	0.1763	004	α	s.	11	0.641	0.6410
111	α	s st.	102	0.179	0.1788	042	α	s.	5	0.706	0.7049
022	β	s.	—	0.246	0.2436	222	α	s.	11	0.716	0.7151
112	α	st.	{10}	0.299	{0.2456}	223	β	s s.	—	0.7525	0.7526
112	α	—	{20}	0.2994	{0.2991}	114	α	m.	{5}	0.778	{0.7776}
130	β	s.	—	0.340	0.3396	151	β	s.s.	{11}	0.820	{0.7803}
200	β	s.	—	0.345	0.3448	241	β	s.s.	—	0.820	0.8201
130	α	st.	26	0.4115	0.4111	311	β	s.s.	—	0.8255	0.8269
200	α	m.	11	0.419	0.4186	134	β	s.s.	—	0.8365	0.8366
132	β	s.	—	0.4705	0.4700	043	α	m.	16	0.864	0.8641
202	β	s.	—	0.4775	0.4762	043	α	s.	—	0.904	0.9051
041	β	s.s.	—	0.483	0.4822	223	α	st.	—	0.9075	0.9083
221	β	s.	—	0.4905	0.4899	223	α	st.	32	0.914	0.9152
023	α	st.	{16}	0.4969	{0.4969}	—	—	—	—	0.918	0.9195
113	α	—	{32}	0.4995	{0.4996}	—	—	—	—	—	—

Interferenzen der letzteren, mit Ausnahme der Basisreflexe in den Photogrammen der ε' -Phase, als Dubletten auftreten. Der Abstand zwischen den beiden Linien in diesen Dubletten wächst nicht regelmässig mit steigendem Abbeugungswinkel, sondern variiert, und auch das Intensitätsverhältnis derselben wechselt. Die Verdopplung der Linien kann also nicht durch eine Mischung zweier hexagonaler Phasen verschiedenen Antimongehalts erklärt werden, sondern muss sicher einer Symmetrierniedrigung zugeschrieben werden.

Auf eine ähnliche Erscheinung ist einer von uns schon früher bei der Untersuchung des $Fe-N$ -Systems gestossen¹⁾. Es tritt auch hier eine Phase hexagonaler dichtester Kugelpackung auf, die ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet von etwa 25 bis 33.1 Atomproz. N hat. Wenn aber die Stickstoffkonzentration auf 33.3 Atomproz. N erhöht wird, so dass die Verbindung Fe_2N entsteht, bildet sich eine Substanz, in der die Metallatome nicht ganz in derselben Weise wie bei 33.1 Atomproz. N gelagert sind, sondern eine Gruppierung einnehmen, die ganz wenig von der hexagonalen dichtesten Kugelpackung abweicht. Auch in diesem Falle kommt diese „Korruption“ der hexagonalen Struktur in einer Verdopplung fast aller Interferenzen im Pulverphotogramm zum Vorschein.

Den Interferenzen der Phase Fe_2N konnte eine rhombische quadratische Form zugordnet werden, deren Konstanten sich von denen des entsprechenden orthohexagonalen Ausdrucks der stickstoffärmeren hexagonalen $Fe-N$ -Phase sehr wenig unterschieden. In ganz derselben Weise stimmen nun auch tatsächlich die Interferenzen der $Ag-Sb$ -Legierungen im Gebiet 20 bis 25 Atomproz. völlig mit denjenigen überein, die unter Annahme eines rhombischen, von dem hexagonalen dichtest gepackten wenig abweichenden Gitters berechnet werden können.

Man ersieht das aus der Tabelle 4, wo die Röntgendaten einer Legierung mit 24.5 Atomproz. Sb zusammengestellt sind. Die Konstanten der quadratischen Form

$$\sin^2 \frac{\Theta}{2} = A_1 h_1^2 + A_2 h_2^2 + A_3 h_3^2,$$

die zur Ermittlung der berechneten $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ -Werte der Tabelle 4 benutzt wurden, sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

1) G. HÄGG, Diss., S. 18. Stockholm 1929.

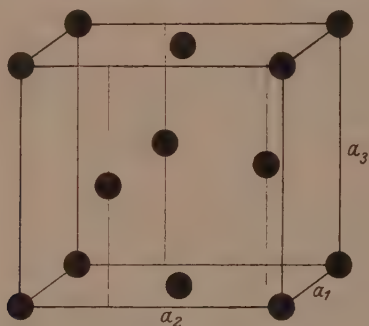
Tabelle 5.

Strahlung	A_1	A_2	A_3
α_1	0.1047	0.0340	0.0401
α_2	0.1051	0.0341	0.0403
β	0.0862	0.02804	0.03285

Das Elementarparallelepiped hat demgemäss die folgenden Dimensionen:

$$a_1 = 2.985 \text{ \AA}, a_2 = 5.239 \text{ \AA}, a_3 = 4.830 \text{ \AA}.$$

Das spez. Gewicht der Legierung war 9.75. Die Atomzahl pro Elementarzelle berechnet sich daraus zu 4.01, d. h. 4, in guter Übereinstimmung mit der unter Annahme eines deformierten dichtest gepackten hexagonalen Gitters erwarteten. Die unter Voraussetzung

Fig. 5. Atomanordnung der ϵ' -Phase des Ag—Sb-Systemes.

einer Atomgruppierung, wie sie in der Fig. 5 dargestellt wird, berechneten Intensitätswerte der Reflexe stimmen auch, wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, sehr gut mit den beobachteten überein. Da die Silber- und die Antimonatome sich bezüglich des Abbeugungsvermögens nur sehr wenig unterscheiden, kann nicht entschieden werden, ob sie in bezug aufeinander im Gitter geordnet sind.

In der Photogrammreihe der Fig. 3 kann man sehen, wie die Interferenzen der ϵ' -Phase sich mit steigender Antimonkonzentration nach kleineren Abbeugungswinkeln hin verschieben. Die Linienreihe genügt aber in allen Fällen einer quadratischen Form des beschriebenen rhombischen Typus. Die Veränderung der Gitterdimensionen innerhalb des Homogenitätsgebiets ergibt sich aus der Tabelle 6.

Tabelle 6. Die Gitterdimensionen der ε' -Phase.

Atomproz. <i>Sb</i>	a_1 in Å	a_2 in Å	a_3 in Å
20	2.981	5.196	4.802
22	2.983	5.216	4.808
24.5	2.985	5.237	4.830
25	2.988	5.239	4.842

Aus den Zahlen dieser Tabelle ersieht man, dass die Abweichung des Gitters von der hexagonalen Form bei steigender Antimonkonzentration immer mehr ausgeprägt wird.

Werden die hexagonale und die rhombische Phase des *Fe—N*-Systems mit den entsprechenden der *Ag—Sb*-Legierungen verglichen, so ergibt sich, dass diese beiden Phasenpaare sich nicht nur bezüglich ihrer Strukturart, sondern auch betreffs ihrer Parameterverhältnisse ähneln. Für die rhombische *Fe—N*-Phase, die offenbar ein sehr enges Homogenitätsgebiet hat, ist $\frac{a_2}{a_1} = 1.744$, und für die entsprechende *Ag—Sb*-Phase ist bei der antimonärmeren Sättigungsgrenze $\frac{a_2}{a_1} = 1.743$.

Diese beiden letzteren Werte stimmen ja innerhalb der Versuchsfehler miteinander überein. Ob diese Übereinstimmung auf einem Zufall beruht, oder ob sie eine tiefer liegende Ursache hat, so dass es sich hier um eine Regel handelte, dürfte erst durch Untersuchung anderer Systeme, wo diese beiden Phasentypen zusammen auftreten, entschieden werden können.

Zusammenfassung.

Eine Röntgenanalyse einer Reihe *Cu—Sb*-Legierungen hat das von CARPENTER mitgeteilte Gleichgewichtsdiagramm für das *Cu—Sb*-System völlig bestätigt.

In Kupfer kann Antimon bis zu einer beträchtlichen Konzentration aufgelöst werden. Der Parameter des Kupfergitters wächst dann von 3.608 Å für das reine Kupfer auf 3.66 Å für die gesättigte Kupferphase.

Bei gewöhnlicher Temperatur tritt innerhalb des Homogenitätsgebiets 19 bis 25 Atomproz. *Sb* eine *Cu—Sb*-Phase hexagonaler dichter Kugelpackung auf, deren Gitterdimensionen bei steigender Antimonkonzentration von $a_1 = 2.72$ Å, $a_3 = 4.32$ Å und $\frac{a_3}{a_1} = 1.59$ auf $a_1 = 2.750$ Å, $a_3 = 4.349$ Å und $\frac{a_3}{a_1} = 1.582$ wachsen.

Die Phase Cu_2Sb hat ein einfaches tetragonales Gitter mit sechs Atomen in einer Einheitszelle, deren Dimensionen die folgenden sind:

$$a_1 = 3.992 \text{ \AA}, a_3 = 6.091 \text{ \AA} \text{ und } \frac{a_3}{a_1} = 1.526.$$

Cu_2Sb hat offenbar einen der Struktur von Fe_2As analogen Bau. Vermutlich kommt demgemäss ein Cu -Atom auf jede der Achsen $[001]_{00}$ und $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ und ein Cu - zusammen mit einem Sb -Atom auf jede der Achsen $[001]_{10}$ und $[001]_{0\frac{1}{2}}$. Die möglichen Raumgruppen sind C_{4v}^1 , V_d^3 , V_d^5 , D_4^2 und D_{4h}^7 . Gleichartige Atome sind nicht strukturell gleichwertig.

Eine Röntgenanalyse einer Reihe $Ag-Sb$ -Legierungen hat gezeigt, dass PETRENKOS Gleichgewichtsdiagramm für dieses System nicht richtig ist.

Die maximale Löslichkeit von Sb in Ag beträgt etwa 5 Atomproz. Sb . Der Gitterparameter der Silberphase wächst innerhalb des Homogenitätsgebiets von 4.078 Å für das reine Silber auf 4.113 Å für die gesättigte Phase.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist innerhalb des Intervalls 10 bis 16 Atomproz. Sb eine Phase hexagonaler dichtester Kugelpackung homogen. Ihre Gitterdimensionen wachsen mit steigender Sb -Konzentration von $a_1 = 2.921 \text{ \AA}$, $a_3 = 4.775 \text{ \AA}$ und $\frac{a_3}{a_1} = 1.634$ auf $a_1 = 2.959 \text{ \AA}$, $a_3 = 4.786 \text{ \AA}$ und $\frac{a_3}{a_1} = 1.617$.

Innerhalb des Gebiets 20 bis 25 Atomproz. Sb tritt eine andere intermediäre Phase homogen auf. Sie hat eine der hexagonalen dichtesten Kugelpackung sehr ähnliche Struktur, dürfte aber rhombisch sein und die folgenden Gitterdimensionen haben:

$$\text{bei 20 Atomproz. } Sb: a_1 = 2.981 \text{ \AA}, a_2 = 5.196 \text{ \AA}, a_3 = 4.802 \text{ \AA},$$

$$\text{bei 25 Atomproz. } Sb: a_1 = 2.988 \text{ \AA}, a_2 = 5.239 \text{ \AA}, a_3 = 4.842 \text{ \AA}.$$

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorgan. Chemie d. Universität.
Metallographisches Institut. Juni 1929.

Röntgenanalyse des Eisen—Bor-Systems.

Von

T. Bjurström und H. Arnfelt.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 7. 29.)

Eisen—Bor-Legierungen, die durch Zusammenschmelzen von technischem Ferrobor (19% B) und Eisen hergestellt wurden, sind einer orientierenden Röntgenanalyse unterzogen worden. Es treten im fraglichen Konzentrationsgebiet zwei Boride auf, denen offenbar die Formeln Fe_2B und FeB zukommen. Die Kristallsymmetrie und die Gitterdimensionen dieser beiden Verbindungen sind festgestellt worden.

Eisen—Bor-Legierungen mit einem Borgehalt von 0 bis 8·5% sind von G. HANNESEN¹⁾ thermisch untersucht worden. Er stellte dabei die Existenz einer Eisen—Bor-Verbindung innerhalb dieses Gebiets fest und schrieb ihr die Formel Fe_3B_2 zu. Etwas später sind aber TSCHISCHEWSKY und HERDT²⁾ durch eine etwas vollständigere metallographische Untersuchung des Systems im Intervall 0 bis 12% B zu dem Ergebnis gekommen, dass die hier auftretende Verbindung Fe_2B ist.

Gerade als wir eine orientierende Röntgenanalyse des Eisen—Bor-Systems zu Ende geführt hatten, erschien ein Aufsatz von F. WEVER³⁾, in welchem er über eine röntgenographische Untersuchung von Eisen—Bor-Legierungen mit einem Höchstgehalt von 8·5% Bor berichtete. Er hatte eine Phase Fe_2B mit körperzentriert tetragonalem Gitter gefunden. Die Kantenlängen des Elementarbereichs, das vier Moleküle Fe_2B enthielt, gab er zu $a_1 = 5·078 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \pm 0·005$, $a_3 = 4·223 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \pm 0·005$ an.

Zur Herstellung der Legierungen verwendeten wir technisches Ferrobor mit einem Borgehalt von 19%. Dieses wurde mit Elektrolyt-eisen in einem Magnesitiegel zusammengebracht und in einem Vakuumofen geschmolzen. Die Herstellung borreicherer Legierungen durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Magnesitiegel ist

¹⁾ G. HANNESEN, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **89**, 257. 1914. ²⁾ TSCHISCHEWSKY und HERDT, Rev. Soc. Russe Metall. **1**, 353. 1915. Iron Age **98**, 396. 1916.
³⁾ F. WEVER, Z. techn. Physik **10**, 137. 1929.

uns noch nicht gelungen, weil die Schmelze den Tiegel kräftig angreift.

Die Legierungen wurden nach einem von E. WEDEKIND¹⁾ angegebenen Verfahren chemisch analysiert. Das fein gepulverte Material wurde im Nickeltiegel mit Soda und Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und das Eisenhydroxyd auf ein Filtrum genommen und mit warmem Wasser gewaschen. Das Eisenhydroxyd hält jedoch eine grosse Menge der Borsäure zurück. Nur durch mehrmaliges Auflösen des Rückstands und Umfällen gelang

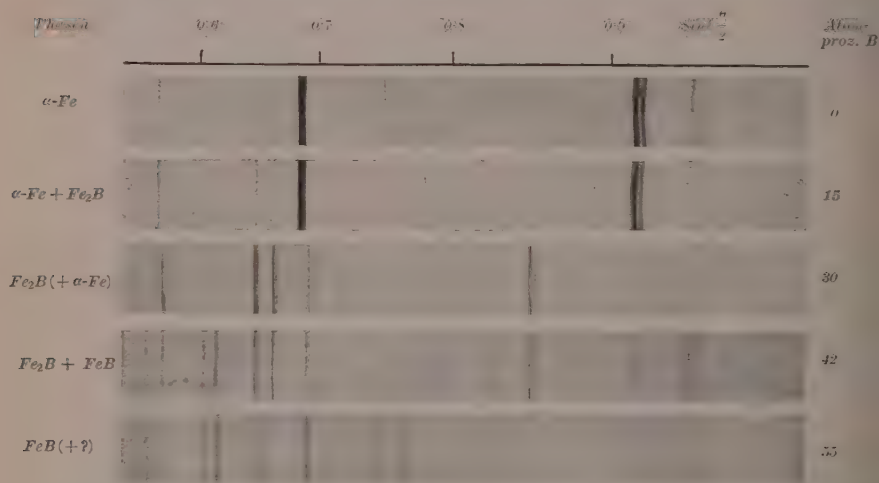


Fig. 1. Pulverphotogramme von Fe-B-Legierungen. Fe-K-Strahlung.

es, die Borsäure vom Eisen zu trennen. Die vereinigten Filtrate wurden schwach angesäuert und mit aufgesetztem Rückflusskühler gekocht, um die Kohlensäure zu entfernen. Darauf wurde die Borsäure unter Zusatz von Invertzucker in der üblichen Weise titriert.

Über die Phasen des Systems geben die in Fig. 1 zusammengestellten, nach dem Fokussierungsprinzip aufgenommenen Pulverphotogramme eine Übersicht. Wie ersichtlich, treten in dem untersuchten Konzentrationsgebiet (0 bis 19% B) zwei intermediäre Phasen auf. Ihre Zusammensetzung entspricht offenbar Fe_2B und FeB . Da

¹⁾ E. WEDEKIND, Chem. Ber. 46, 1202. 1913.

keine Verschiebung der Interferenzen bei dem Überschreiten der Homogenitätsgebiete wahrgenommen werden kann, müssen diese eng sein.

Die Photogramme wurden unter Benutzung von $Fe-K$ -Strahlung aufgenommen. Ihre Daten sind in den Tabellen 1 und 3 zusammengestellt. Die geschätzte Intensität I der Reflexe ist mit s. s. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittelstark und st. = stark angegeben. $h_1 h_2 h_3$ sind die MILLERSchen Indices; θ der ist Abbeugungswinkel.

Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Messung und Berechnung der Phase Fe_2B . Die $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ -Werte genügen der folgenden quadratischen Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.03590 (h_1^2 + h_2^2) + 0.05190 h_3^2 \cdots K_{\alpha 1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.03603 (h_1^2 + h_2^2) + 0.05212 h_3^2 \cdots K_{\alpha 2},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.02954 (h_1^2 + h_2^2) + 0.04273 h_3^2 \cdots K_{\beta}.$$

Das Gitter ist körperzentriert tetragonal. Die aus den Koeffizienten der quadratischen Form berechneten Kantenlängen des Elementarprismas sind: $a_1 = 5.099 \text{ \AA}$, $a_3 = 4.240 \text{ \AA}$ und das Achsenverhältnis demgemäss $\frac{a_3}{a_1} = 0.832$. Das Volumen des Elementarparallelepipeds berechnet sich zu 110.3 \AA^3 . Das spez. Gewicht einer Legierung mit einer der Formel

Tabelle 1. Pulverphotogramme der Phase Fe_2B .

Int.	Strahlung	$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	Int.	Strahlung	$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
s.	β	200	0.1185	0.1182	st.	α	330	0.6475	0.6462
st.	α	200	0.1435	0.1436	st.	α	411	0.664	0.6622
s.	β	002	0.171	0.1709	s.s.	β	004	0.684	0.6837
m.	β	211	0.191	0.1904	s.s.	β	332	0.7025	0.7026
m.	α	002	0.208	0.2076	s.s.	α_1	420	0.718	0.7180
st.	α	211	0.232	0.2314	s.s.	α_2	420	0.721	0.7206
s.	α	112	0.2805	0.2794	s.	α_1	402	0.7815	0.7820
s.	β	202	0.2885	0.2891	s.s.	α_2	402	0.785	0.7850
s.	β	310	0.296	0.2954	s.	α_1	004	0.8305	0.8304
st.	α	202	0.3515	0.3512	s.s.	α_2	004	0.8335	0.8339
st.	α	310	0.360	0.3590	st.	α_1	332	0.8535	0.8538
s.s.	β	312	0.468	0.4663	st.	α_2	332	0.857	0.8570
s.s.	α	222	0.494	0.4948	s.s.	β	413	0.8855	0.8868
s.	β	330	0.532	0.5317	s.s.	α_1	114	0.8995	0.9022
s.	β	411	0.545	0.5449	s.	α_1	204	0.974	0.9740
st.	α	312	0.5675	0.5666					

Fe_2B ungefähr entsprechenden Zusammensetzung war 7.0. Im Elementarbereich befinden sich demgemäss 3.8, d. h. 4 Gruppen Fe_2B .

Von einem Kriställchen aus der Phase FeB wurden LAUE-Photogramme mit dem Primärstrahl parallel den Achsen $[0\ 1\ 0]$ und $[0\ 0\ 1]$ und ein Drehphotogramm um die Achse $[1\ 0\ 0]$ (Fig. 2) aufgenommen. Die Daten des Drehphotogramms sind in der Tabelle 2 zusammen-

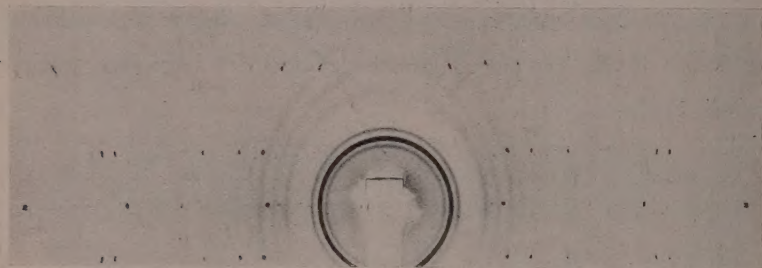


Fig. 2.

gestellt. Mit Hilfe dieser Photogramme wurde die Struktur als rhombisch erkannt, und die quadratische Form konnte angenähert bestimmt werden.

Tabelle 2.

Drehphotogramm der Phase FeB um die Achse $[1\ 0\ 0]$.

Schichtlinie 0		Schichtlinie 1		Schichtlinie 2	
Int.	$h_1\ h_2\ h_3$	Int.	$h_1\ h_2\ h_3$	Int.	$h_1\ h_2\ h_3$
st.	0 1 1	s.	1 1 0	st.	2 1 0
m.	0 0 2	st.	1 1 1	st.	2 0 1
st.	0 3 1	st.	1 2 0	st.	2 1 1
st.	0 4 0	st.	1 2 1	s.	2 0 2
		s.s.	1 1 2	m.	2 1 2
		s.	1 3 0	st.	2 3 0
		st.	1 3 1	st.	2 3 1
		st.	1 2 2		

In der Tabelle 3 sind die aus den Pulverphotogrammen der Phase FeB ermittelten $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ -Werte verzeichnet. Die entsprechenden berechneten Werte genügen der folgenden quadratischen Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.03090 h_1^2 + 0.05680 h_2^2 + 0.10750 h_3^2 \cdots K_{\alpha 1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.03103 h_1^2 + 0.05704 h_2^2 + 0.10795 h_3^2 \cdots K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.02544 h_1^2 + 0.04677 h_2^2 + 0.08850 h_3^2 \cdots K_{\beta}.$$

Aus den Konstanten der quadratischen Form ergeben sich: $a_1 = 5.495 \text{ \AA}$, $a_2 = 4.053 \text{ \AA}$ und $a_3 = 2.946 \text{ \AA}$ und das Verhältnis $a_1 : a_2 : a_3 = 1.36 : 1 : 0.727$. Das Volumen des Elementarparallelepipeds berechnet sich zu 65.6 \AA^3 . Für die Legierung mit 19% *B* ergab sich das spez. Gewicht zu 6.3. Die Zahl der Gruppen *FeB* im Elementarbereich berechnet sich demgemäss zu 3.75, d. h. 4.

Tabelle 3. Pulverphotogramme der Phase *FeB*.

Int.	Strahlung	$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	Int.	Strahlung	$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
s.	α	1 1 0	0.088	0.0877	s.s.	β	1 2 2	0.566	0.5665
s.s.	β	2 0 0	0.1015	0.1018	m.	α_1	4 0 1	0.601	0.6019
st.	α	2 0 0	0.124	0.1236	s.	α_2	4 0 1	0.603	0.6044
s.s.	β	0 1 1	0.1355	0.1353	st.	α_1	2 1 2	0.6115	0.6104
s.s.	α	1 0 1	0.139	0.1384	m.	α_2	2 1 2	0.614	0.6130
s.s.	β	2 1 0	0.148	0.1485	s.	α_1	0 3 1	0.619	0.6187
s.	β	1 1 1	0.1605	0.1607	s.s.	α_2	0 3 1	0.6215	0.6213
st.	α	0 1 1	0.1645	0.1643	s.s.	β	3 1 2	0.6295	0.6297
st.	α	2 1 0	0.1805	0.1804	s.	α_1	2 3 0	0.634	0.6348
s.	β	2 0 1	0.1915	0.1903	s.s.	α_2	2 3 0	0.6365	0.6375
st.	α	1 1 1	0.1955	0.1951	m.	α_1	1 3 1	0.649	0.6496
s.	β	1 2 0	0.213	0.2125	s.	α_2	1 3 1	0.652	0.6523
st.	α	2 0 1	0.231	0.2304	st.	α_1	1 2 2	0.688	0.6881
s.s.	β	2 1 1	0.238	0.2370	m.	α_2	1 2 2	0.6905	0.6910
st.	α	1 2 0	0.259	0.2581	s.	α_1	2 3 1	0.7415	0.7423
s.s.	β	0 2 1	0.276	0.2756	s.	α_2	2 3 1	0.745	0.7454
m.	α	2 1 1	0.286	0.2879	m.	α_1	3 1 2	0.765	0.7649
s.	β	1 2 1	0.299	0.3010	m.	α_2	3 1 2	0.7685	0.7681
st.	α	0 2 1	0.333	0.3347	s.	α_1	3 3 0	0.7885	0.7893
s.s.	β	0 0 2	0.3525	0.3540	s.	α_2	3 3 0	0.792	0.7926
st.	α	1 2 1	0.3635	0.3656	s.	α_1	4 2 1	0.829	0.8291
m.	α	0 0 2	0.4295	0.4300	s.s.	α_2	4 2 1	0.8325	0.8326
s.s.	α	3 1 1	0.441	0.4424	s.	α_1	0 4 0	0.909	0.9088
s.s.	β	4 0 1	0.495	0.4955	s.	α_2	0 4 0	0.913	0.9126
s.s.	β	2 1 2	0.5025	0.5025	m.	α_1	3 2 2	0.937	0.9368
m.	α_1	4 1 0	0.5512	0.5505	s.	α_2	3 2 2	0.9405	0.9392
s.	α_2	4 1 0	0.5535	0.5525					

Zusammenfassung.

Eine orientierende Röntgenanalyse des *Fe—B*-Systems hat ergeben, dass in dem Konzentrationsgebiet 0 bis 19% *B* zwei Phasen, *Fe₂B* und *FeB*, auftreten.

Von diesen hat die erstere, in Übereinstimmung mit den Angaben von F. WEVER, ein körperzentriert tetragonales Gitter. Die Kantenlängen des Elementarparallelepipeds wurden zu $a_1 = 5.099 \text{ \AA}$ und $a_3 = 4.240 \text{ \AA}$ bestimmt. Das Elementarbereich enthält 4 Gruppen Fe_3B .

Die Phase FeB hat ein rhombisches Gitter, das durch die Parameter $a_1 = 5.495 \text{ \AA}$, $a_2 = 4.053 \text{ \AA}$ und $a_3 = 2.946 \text{ \AA}$ (mittlerer Fehler etwa 0.005 \AA) definiert ist. Das Elementarparallelepiped enthält 4 Gruppen FeB .

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Teils soll die Löslichkeit des Bors im α - und γ -Eisen näher untersucht werden, teils sollen auch Versuche gemacht werden, borreichere Eisenlegierungen herzustellen. Eine Röntgenanalyse des $Ni—B$ -Systems ist auch angefangen worden.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorgan. Chemie der Universität.
Metallographisches Institut. Juni 1929.